ORSAY
Série A
n° d'ordre 950.

T H E S E S

présentées

UNIVERSITE DE PARIS SUD

Centre d'Orsay

pour Obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences

par

SARTENE Richard Maxime

1ère thèse : Utilisation des complexes cuivriques comme marqueurs de spin dans les cristaux liquides et étude du couplage d'échange $Cu^{++}$ - $Cu^{++}$ dans les systèmes conjugués.

2ème thèse : Propositions données.

Soutenues le 10 Mai 1972 devant la Commission d'examen

MM. Friedel, Président
Rassat )
Mme Hartmann-Boutron ) Examinateurs.
Mr. Messier )

ORSAY
Série A
n° d'ordre 950.

T H E S E S

présentées

UNIVERSITE DE PARIS SUD

Centre d'Orsay

pour Obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences

par

SARTENE Richard Maxime

1ère thèse : Utilisation des complexes cuivriques comme marqueurs de spin dans les cristaux liquides et étude du couplage d'échange $Cu^{++}$ - $Cu^{++}$ dans les systèmes conjugués.

2ème thèse : Propositions données.

Soutenues le 10 Mai 1972 devant la Commission d'examen

MM. Friedel, Président
Rassat )
Mme Hartmann-Boutron ) Examinateurs.
Mr. Messier )

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Monsieur J. Friedel m'a accueilli dans le laboratoire de Physique des Solides et a accepté de diriger cette thèse, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder.

Je voudrais tout particulièrement remercier Mme F. Hartmann qui a donné l'impulsion initiale à ce travail. J'ai beaucoup profité de son aide théorique et de l'attention exigeante mais amicale avec laquelle elle a constamment suivi et amélioré mes recherches.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration importante de Mme R. Saint-James et de Mme A. Ruaudel (CEN Saclay) qui m'ont préparé et analysé les échantillons. Je les remercie pour leur aide efficace.

Cette thèse me fournit l'occasion de remercier ceux qui par leurs conseils, suggestions ou assistance ont participé à ce travail, en particulier, O. Parodi, A. Desprès, G. Durand, J. Messier, R. Pougeois, D. Spanjaard.

Enfin, dans ces remerciements je ne saurais oublier Mr. S. Grendène et mes camarades du laboratoire et de la Faculté pour leur amitié et leur constante disponibilité.

J'exprime ici, ma gratitude au personnel du laboratoire pour la réalisation matérielle de cette thèse.

# S O M M A I R E

(On trouvera en tête de chaque chapitre un plan plus détaillé).


PREAMBULE ..... 1

INTRODUCTION ..... 4

I. MESURE ET INTERPRETATION DES PARAMETRES MAGNETIQUES ..... 8

II. EXEMPLES D'ETUDE PAR R.P.E. DE COMPLEXES CUIVRIQUES DANS DES PHASES LIQUIDES. 24

III. COUPLAGES D'ECHANGE DANS LES MOLECULES ORGANIQUES. ..... 76

IV. IDENTIFICATION PAR R.P.E. DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA MOLECULE 2', 3, 4 TRIHYDROXYCHALCONE. ..... 115

CONCLUSIONS. ..... 134

## POSITIONS DES FIGURES DANS LE TEXTE


I. 1 , I.2 , I.3 ..... 9

I. 4 ..... 19

I. 5 ..... 19

I. 6 ..... 21

II. 1 , II. 2 ..... 35

II. 3 ..... 38

II. 4 , II. 5 , II. 6 ..... 41

II. 7 , II. 8 ..... 46

II. 9 , II. 10 , II. 11 ..... 49

II. 12 ..... 51

II. 13 , II. 14 ..... 53

II. 15 , II. 16 ..... 58

II. 17 ..... 60

II. 18 , II. 19 , II. 20 ..... 64

II. 21 , II. 22 , II. 23 ..... 67

III. 1 , III. 2 , III. 3 ..... 80

III. 4 , III. 5 ..... 81

III. 6 , III. 7 , III. 8 , III. 9 ..... 96

III. 10 , III. 11 ..... 109

III. 12 , III. 13 , III. 14 ..... 111

III. 15 ..... 112

IV. 1 , IV. 2 , IV. 3 ..... 124

IV. 4 , IV. 5 , IV. 6 , IV. 7 ..... 128

# P R E A M B U L E

A l'origine de ce travail se trouve une suggestion d'O. Parodi : on sait que dans les métaux, il existe entre deux spins localisés (nucléaires ou électroniques),des couplages indirects par l'intermédiaire des électrons de conduction (couplage Ruderman-Kittel). Or les molécules organiques conjuguées possèdent des électrons $\pi$ itinérants, très analogues aux électrons de conduction des métaux : une chaine conjuguée de type caroténoïde peut être comparée à un métal à une dimension. Par suite, si l'on accroche aux deux extrémités de la chaine deux centres paramagnétiques, on s'attend à ce que ces électrons $\pi$ itinérants donnent naissance à un couplage indirect $J\vec{S}_1\vec{S}_2$ (que l'on peut aussi qualifier de "superéchange") entre les deux spins paramagnétiques $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$. O. Parodi nous avait suggéré de mettre ces couplages en évidence sur les spectres de résonance paramagnétique électronique de ces centres.

En fait, le complexe idéal : chaine caroténoïde, avec deux centres greffés aux deux extrémités, n'est pas réalisable expérimentalement. Nous avons donc été amenés à choisir un système résonant qui possèderait deux groupes de fonctions chélatantes dissymétriques de façon à singulariser la position des centres paramagnétiques, constitués dans ce cas par deux ions de transition. Une collaboration momentanée avec le Professeur Marois de la Faculté de Médecine de Paris a fait porter notre choix sur la 2', 3, 4 trichydroxychalcone - molécule qui, signalons le au passage, joue un rôle dans l'activité physiologique de l'adrénaline.

En ce qui concerne l'ion paramagnétique entrant dans la formation du chélate, il nous a paru avantageux d'utiliser l'ion $Cu^{++}$, d'une part à cause de la grande facilité avec laquelle il tend à former des complexes carrés plans, et d'autre part à cause de la grande anisotropie de ses paramètres magnétiques ce qui permet de l'utiliser comme sonde dans les systèmes orientés.

Avant d'aborder l'étude des propriétés des di ou trichélates, il est nécessaire de déterminer avec précision les paramètres des mono-chélates correspondants. Les uns et les autres se présentant sous forme de poudres, verres ou liquides, leurs spectres R.P.E. ne sont pas toujours faciles à analyser et nous avons été amenés à mettre au point des programmes de simulation des spectres expérimentaux sur ordinateur. Les modèles fonctionnant bien, nous avons temporairement abandonné le problème des couplages indirects pour rejoindre un des centres d'intérêt du laboratoire, à savoir les cristaux liquides auxquels nous avons appliqué les techniques R.P.E. : pour ceci nous avons dissous dans de tels supports non pas les classiques radicaux libres, mais les complexes cuivriques des acides carboxyliques à longues chaines saturées. Nous avons pu obtenir un certain nombre de résultats intéressants, notamment la mise en évidence de mouvements intramoléculaires.

Nous sommes alors revenus à notre problème initial des couplages indirects dans les systèmes conjugués. Une analyse théorique complète du mécanisme du couplage de super-échange a été d'abord entreprise puis nous avons recherché son expression analytique en fonction des paramètres physiques de la molécule.

Sur le plan de sa mise en évidence expérimentale, nous nous sommes heurtés à de très grosses difficultés de préparation des échantillons (synthèse des agents chélatants et formation des complexes) ; en effet, la chimie ne garantit pas toujours l'obtention de corps bien définis et aisément solubles, comme cela est nécessaire pour l'étude R.P.E. Nous nous sommes donc limités à l'exemple de la 2', 3, 4 trihydroxychalcone dont nous avons étudié très soigneusement les constituants et les divers complexes par R.P.E. et par des mesures optiques. Ceci nous a montré que ces techniques pouvaient très utilement se combiner aux méthodes d'analyses chimiques pour l'identification des complexes. Pour ce qui est du couplage de super-échange lui-même, nos reconstitutions des spectres expérimentaux ne réussissent pas d'une façon certaine à le mettre en évidence pour le cas particulier de la chalcone. Par contre, la littérature nous fournit deux exemples de détermination de ce couplage dont les ordres de grandeur sont en très bon accord avec les calculs théoriques.

Indépendamment de l'étude théorique des couplages et de leurs manifes-

tations dans les spectres R.P.E., ce travail peut donc être considéré comme une contribution expérimentale à la physico-chimie des complexes de l'ion $Cu^{++}$, en particulier en ce qui concerne :

- les propriétés et la caractérisation des chélates de cuivre,
- le comportement de certains complexes cuivriques dissous dans des cristaux liquides.

# INTRODUCTION

La Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.), au cours de son rapide développement, s'est montrée un puissant moyen d'étude des niveaux électroniques des atomes et molécules et par suite de leurs structures possibles. Il est bien connu que pour un système de spin électronique effectif $\vec{S}$ et de spin nucléaire $\vec{I}$, l'énergie d'orientation dans un champ extérieur $\vec{H}$ est :

$$\mathcal{H} = \beta \; \vec{S} \; \tilde{g} \; \vec{H} + \vec{S} \; \tilde{a} \; \vec{I}$$

$S = \frac{1}{2}$ pour l'ion $Cu^{++}$

$I = 3/2$ pour les noyaux $Cu^{63}$ et $Cu^{65}$

$\beta$ est le magnéton de Bohr $\qquad \beta = \frac{|e| \, \hbar}{2 \, mc}$

$\tilde{g}$, facteur de Landé, et $\tilde{a}$, tenseur de structure hyperfine, caractérisent respectivement la position du centre de gravité du spectre et l'intervalle entre les composantes hyperfines. Position et intervalle dépendent de la direction de $\vec{H}$ par rapport aux axes de symétrie locaux de l'ion magnétique. Cette anisotropie, de même que la différence entre les valeurs de $\tilde{g}$ et $\tilde{a}$ pour l'ion libre et l'ion chélaté, proviennent de l'effet de l'environnement de $Cu^{++}$ dans le chélate et fournissent par suite des renseignements sur les symétries locales et la nature des liaisons.

La position des raies et l'intervalle entre raies sont donc les informations principales et fournissent en quelque sorte une carte d'identité des systèmes ; mais la largeur des raies, leur forme et leur intensité donnent également des informations utiles car elles dépendent à la fois des processus de relaxation (élargissement homogène) et de la nature de l'échantillon : monocristal, poudre ou liquide (élargissement inhomogène).

Les chélates de l'ion cuivrique fournissent le sujet de cette étude,

rappelons brièvement qu'un chélate se différencie d'un complexe dans le sens où les liaisons métal-coordinat se referment dans un cycle à 5 ou 6 atomes, le ligande joue alors le rôle d'une pince (Fig. 1). On trouvera en référence, un certain nombre d'ouvrages relatifs à leur structure et à leur rôle notamment en Biologie[1][2][3][4][5].

Dans le chapitre I, nous ferons un rapide résumé de l'étude des niveaux d'énergie de l'ion $Cu^{++}$ chélaté et des expressions des paramètres $\tilde{g}$ et $\tilde{a}$ en fonction du champ cristallin (Abragam, Pryce et Bleaney), puis nous rappellerons comment ces expressions doivent être modifiées pour tenir compte de la covalence (Kivelson, Gersman et Swalen). Nous montrerons comment il est possible de déterminer expérimentalement ces paramètres magnétiques, étant entendu que le composé étudié se présente en général à l'état liquide ou vitreux ou sous forme de poudre, puisque dispersé dans un support organique. Dans ce but, nous avons construit des programmes de reconstitution et de minimisation par rapport aux spectres expérimentaux et ceci en partant des analyses précédemment faites par Vänngard, Aasa, Kneubühl, Venable.

Le chapitre II sera consacré à l'étude par R.P.E. de ces complexes en milieu liquide. Jusqu'à présent l'apport de telles études pour les complexes de $Cu^{++}$ est assez limité puisque les analyses se font d'une manière qualitative en termes de mouvements browniens aléatoires et d'une moyenne isotrope des paramètres. Nous avons entrepris ce problème pour une classe particulière de complexes: ceux formés à partir des acides carboxyliques à longues chaines que nous avons utilisés comme sondes pour étudier les phases mésomorphes des cristaux liquides. Nos résultats sont en accord avec ceux fournis par d'autres sondes comme le radical $VO^{++}$ ou le radical nitroxyde.

Dans le cas particulier du stéarate de $Cu^{++}$ dans l'anisalazine, nous nous proposons de montrer l'existence en phase liquide de mouvements intramoléculaires (libre rotation du plan Cu $O_4$ et rotation de la molécule autour de l'axe défini par les chaines) qui réduisent l'anisotropie de l'ion $Cu^{++}$.

Le chapitre III, qui historiquement correspond à notre travail initial, est consacré au couplage magnétique de super-échange, la littérature nous

offre deux exemples où un tel couplage a été mesuré : le polychélate de la 2.5 dihydroxybenzoquinone et le dimère $Cu^{++}$ : K T S. Ils nous permettront de vérifier que notre analyse théorique est satisfaisante.

Dans la première partie de cette analyse, nous montrerons que le couplage d'échange $J_{AB} \vec{S}_A \vec{S}_B$ entre deux ions magnétiques A et B chélatés par une molécule conjuguée comporte un facteur local relié aux interactions d'échange d'un électron $\pi$ de la molécule avec chacun des centres paramagnétiques et un facteur de polarisation lié aux caractéristiques des orbitales moléculaires du système $\pi$.

Nous étudierons la variation spatiale de ce couplage $J_{AB}$ pour des polyènes cycliques ou linéaires de grande dimension.

Ensuite, nous évaluerons numériquement $J_{AB}$ dans les deux exemples cités ainsi que dans le cas de la chalcone.

Enfin dans une dernière partie, nous ferons l'étude théorique du système à 3 spins couplés (en liaison avec le complexe 2 : 3 de la chalcone). Nous montrerons quels sont les divers types de spectres possibles en R.P.E. selon l'ordre de grandeur du couplage.

Au chapitre IV nous exposerons de façon générale la préparation chimique des agents chélatants et de leurs complexes dans le cas de la molécule 2', 3, 4 trihydroxychalcone. La connaissance des monomères formés à partir des constituants de la molécule permettra l'identification des chélates de cette molécule où les rapports ligande-métal sont multiples. Nous nous sommes plus spécialement attachés à l'un deux : le complexe chalcone : $Cu^{++}$ (2 : 3) ; la reconstitution du spectre expérimental à partir des principes définis au chapitre III rend plausible l'hypothèse d'un faible couplage d'échange sans qu'il soit possible de conclure de façon formelle.

Cette dernière partie de notre travail correspond en fait à la mise au point d'une méthode d'identification du ou des complexes recherchés bien qu'elle ne soit pas totalement concluante avec l'exemple choisi.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES*.

1) - Pour les expériences de résonance électronique, nous avons utilisé un spectromètre VARIAN V 4502 fonctionnant dans la bande X ($\sim$ 9120 Mc/s). Nous ne décrirons pas un tel appareil désormais classique, signalons qu'il permet d'obtenir la dérivée de la puissance hyperfréquence absorbée par l'échantillon, à fréquence constante, en fonction du champ magnétique appliqué. La sensibilité de l'appareil est de $2\ 10^{11}$ spins/ Gauss. La valeur du champ magnétique est mesurée par une sonde à protons et la fréquence de résonance de la cavité par un fréquencemètre Hewlett-Packard.

Les échantillons (liquides ou sous forme de poudres) sont dans un mince tube de quartz placé au centre de la cavité rectangulaire qui fonctionne sur le mode TE 102.

Pour faire varier la température, nous avons utilisé le matériel commercial VARIAN : un courant d'azote gazeux, refroidi dans un échangeur thermique traverse la partie utile de la cavité, dans un tube de quartz à double paroi. Une résistance chauffante permet une variation continue de la température de 90°K à environ 500°K. Une résistance de platine placée sous l'échantillon, sert à la mesure de la température et commande la régulation (± 2°C).

2) - Pour les expériences d'absorption optique, nous disposions du spectromètre enregistreur CARY 14 ; l'appareil donne directement la densité optique c'est-à-dire la quantité $\log I_o/I$ ($I_o$ intensité de la lumière transmise par le système de référence, I intensité de la lumière transmise) en fonction de la longueur d'onde.

3) - La préparation des échantillons (agents chélatants et leurs complexes) est décrite au paragraphe II.B page 32 et au paragraphe IV. D page 120.

---

*Je remercie Monsieur Messier (LERA, CEN Saclay) pour la gentillesse avec laquelle il m'a de nombreuses fois laissé la disponibilité de son laboratoire.

## REFERENCES

1 - J. Schubert, Scientific American, 214, 40 (1966).

2 - Dwyer - Mellior, Chelating Agents and Metal Chelates (Ac. Press) (1964).

3 - Chabereck - Martell, Organic Sequestering Agents (Wiley) (1959).

4 - Magnetic Resonance in Biological Systems, Pergamon Press (1967).

5 - The Biochemistry of Copper, Edited by J. Peisach, P. Aisen, W.E. Blumberg Academic Press (1966).

# C H A P I T R E  I -

## MESURE ET INTERPRETATION DES PARAMETRES MAGNETIQUES

IA - RAPPEL ET DEFINITION DES PARAMETRES.

IA. 1 - Effets de champ cristallin.

IA. 2 - Hamiltonien de spin.

IA. 3 - Dépendance angulaire du spectre.

IA. 4 - Paramètres de covalence.

IB - MESURE DES PARAMETRES.

IB. 1 - Nature des spectres de poudre.

IB. 2 - Simulation et optimisation des spectres expérimentaux.

IB. 3 - Transitions optiques.

IC - CONCLUSION.

Dans ce chapitre, nous passons rapidement en revue les travaux antérieurs sur la définition des paramètres magnétiques et leurs expressions en fonction des énergies électroniques des niveaux excités et des paramètres de covalence.

La deuxième partie, plus essentielle, montre comment nous avons reconstitué les spectres expérimentaux de R.P.E. du type poudre ou verre et comment il est possible d'évaluer numériquement les paramètres correspondants.

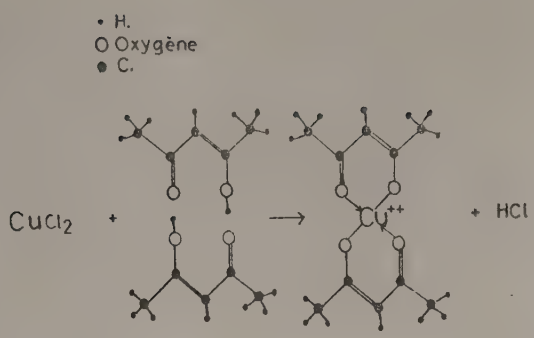



Fig. I. 1

Illustration du principe de la chélation d'u ion $Cu^{++}$ dans une solution mixte d'un sel cuivri que et d'acétyl acétone. L'ion $Cu^{++}$ est "séquest dans un cycle à 6 liaisons.

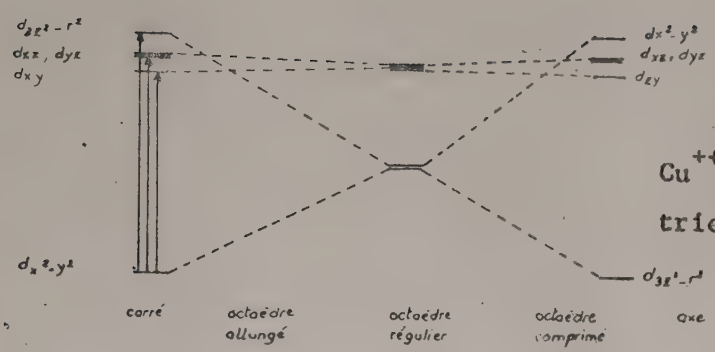



Fig. I. 2

Décomposition des niveaux d'énergie de l'ion $Cu^{++}$ dans différents champs cristallins de symé- trie tétragonale.

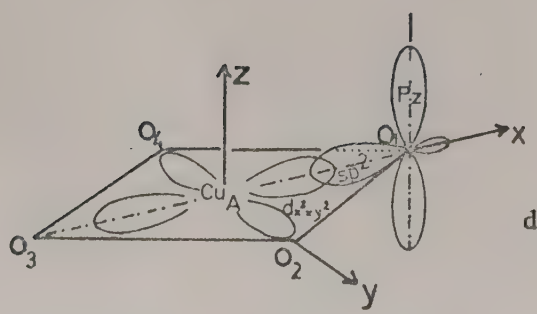



Fig. I. 3

Orbitale moléculaire antiliante de l'état fon damental $d_{x2-y2}$ de l'ion $Cu^{++}$.

## IA. 1 - EFFETS DE CHAMP CRISTALLIN.

L'ion $Cu^{++}$, de configuration $(3d)^9$ possède l'état fondamental $^2D$, il peut être considéré comme un trou dans une configuration complète $d^{10}$. Dans beaucoup de chélates, les atomes (ou molécules) qui constituent l'environnement immédiat de l'ion $Cu^{++}$ forment un carré.

Nous devons donc examiner la structure des niveaux d'énergie de l'ion dans un environnement de symétrie tétragonale - ce qui peut se faire qualitativement en termes de champ cristallin (à ce sujet la référence[1] fournit une revue générale des cas où la structure cristalline est connue).

La figure 2 montre la décomposition des niveaux à un électron de l'ion $Cu^{++}$ dans les différents champs de symétrie tétragonale.

Comme nous l'avons dit, les cas les plus fréquents correspondent à un arrangement carré plan qui peut être modifié par l'influence de la solvatation. On voit qu'en pareil cas, le fondamental est $d_{x^2-y^2}$.

En ce qui concerne les niveaux excités, il existe une incertitude sur la position relative de l'orbitale $d_{3z^2-r^2}$ par rapport aux orbitales $d_{xy}$ et $d_{xz}$ ou $d_{yz}$[2][3].

Cette incertitude laisse toujours planer un doute sur l'attribution correcte des raies optiques aux niveaux d ; mais, comme on le verra plus loin, la connaissance des paramètres magnétiques qui sont liés aux énergies des états excités peut permettre de lever cette difficulté.

## IA. 2 - HAMILTONIEN DE SPIN.

Lorsque le champ magnétique extérieur $\vec{H}$, lève la dégénérescence de spin du niveau fondamental $d_{x^2-y^2}$, les deux sous-niveaux Zeeman entre lesquels s'effectuent les transitions sont décrits par l'Hamiltonien[3] :

$$\mathcal{H}_S = \beta \vec{H} \tilde{g} \vec{S} + \vec{S} \tilde{a} \vec{I} + \vec{I} \tilde{q} \vec{I} - \gamma_N \beta_N \vec{H}.\vec{I} \qquad (I.1)$$

Le terme en $\mathcal{H}$ représente l'effet Zeeman dans ce niveau. Pour un champ de 3000 gauss il est de l'ordre de 0,3 $cm^{-1}$. Le deuxième terme décrit l'interaction entre les moments de spin électronique (S = 1/2) et de spin nucléaire (I = 3/2 pour les deux isotopes $Cu^{63}$ et $Cu^{65}$). Cette interaction est responsable de la décomposition de l'unique transition électronique en 4 composantes hyperfines - ceci seulement dans le cas des solutions solides ou liquides diluées. (a $\sim 2.10^{-2}$ $cm^{-1}$).

Le troisième terme décrit l'énergie électrostatique quadrupolaire du noyau. (q $10^{-3}$ à $10^{-4} cm^{-1}$)

Le dernier terme est l'interaction Zeeman du noyau avec le champ $\vec{H}$.

Pour un champ de 3000 gauss, le terme magnétique est prépondérant, aussi le terme hyperfin est-il traité en perturbations, tandis que les deux derniers sont négligeables.

On suppose également que les divers tenseurs sont diagonaux dans le même système de coordonnées que le site moléculaire, soit pour une symétrie quadratique

$$\mathcal{H}_S = \beta \left[ g_{//} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) \right] + a_{//} I_z S_z + a_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (I.2)$$

Oz est l'axe de symétrie de la molécule,

Ox, Oy sont les axes correspondant aux liaisons $Cu^{++}$ - ligande (Fig.3).

Le traitement algèbrique de cet Hamiltonien est déjà ancien : étude des fluosicates et sels de Tutton[4][5][6][7][8][9]

il conduit aux valeurs principales suivantes :

$$g_{//} = g_e\left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta E_{xy}}\right)$$

$$g_{\perp} = g_e\left(1 - \frac{\lambda}{\Delta E_{xz \text{ ou } yz}}\right)$$

$$= P\left[(g_{//} - g_e) - 4/7 - \frac{6\lambda}{7\,\Delta E_{xy}}\right] - \kappa P \qquad (1.3)$$

$$a_{\perp} = P\left[(g_{\perp} - g_e) + 2/7 + \frac{3}{7}\frac{\lambda}{\Delta E_{xz}}\right] - \kappa P$$

$\lambda$ est la constante de couplage spin-orbite pour l'ion libre : $\lambda = -828$ cm$^{-1}$[10]

$\Delta E_{xy}$ et $\Delta E_{xz}$ sont les énergies en cm$^{-1}$ correspondant aux transitions respectives :

$$d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy} \quad \text{et} \quad d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz} \text{ ou } d_{yz}$$

$\kappa$ est la constante introduite par Abragam[11][12] pour corriger le terme hyperfin de contact afin de tenir compte d'un mélange de l'état fondamental avec les configurations excitées 3 s $3d^{10}$, 3 s $3d^9$ 4s, $3d^8$ $4s^2$.

P est défini par la relation

$$P = 2\,\beta\,\gamma_N \left\langle d_{x^2-y^2} \left| \frac{1}{r^3} \right| d_{x^2-y^2} \right\rangle$$

où $\gamma_N$ est le rapport gyro-magnétique du noyau métallique.

$\kappa$ est donné par Abragam[12] égal à 0,43 ± 0,02 mais sa valeur effective dépend du complexe étudié, par exemple :

0,33 pour $Cu^{++}$ bis acétylacetonate[13]

0,43 pour la série des complexes avec les peptides[14]

0,355 pour $Cu^{++}$ : tétraphényl porphyrin[15]

0,28 à 0,44 pour $Cu^{++}$ : Acétate monohydraté[22].

P est en général pris égal à $350 - 360 \times 10^{-4}$ $cm^{-1}$ dans ces mêmes références mais on peut trouver $P \sim 700 \times 10^{-4}$ $cm^{-1}$ (21b).

Dans nos exemples expérimentaux, l'anisotropie de $\tilde{a}$ est toujours forte : $a_\perp$ est nettement inférieur à $a_{//}$ ($\frac{a_\perp}{a_{//}} \sim \frac{1}{10}$). De ce fait, alors que l'on mesure toujours $a_{//}$ avec précision (erreur relative $<5.10^{-3}$), il subsiste souvent sur $a_\perp$ une erreur de mesure qui peut être de 10 à 30%. Cela explique qu'il est toujours possible de trouver un ensemble ($\kappa$ , P) satisfaisant aux mesures du couple ($a_{//}$ , $a_\perp$).

Remarque importante.

Pour une symétrie toujours tétragonale mais soit du type tétraédrique, ou bien correspondant à un octaèdre déformé dans le plan xy par un éloignement des quatre ligandes équatoriaux, le niveau fondamental n'est plus $d_{x^2-y^2}$ mais $d_{3z^2-r^2}$ et la théorie des perturbations [17 p. 95] donne :

$$g_{//} = 2$$

$$g_\perp = 2 - \frac{6\lambda}{\Delta E_{xz \text{ ou } yz}}$$

on en retient l'idée que dans ces cas $g_{//}$ est inférieur à $g_\perp$ . Nous n'avons jamais observé cette situation, ce qui nous permet d'affirmer que la symétrie de nos complexes est proche des cas typiques : carré plan ou octaèdre allongé.

## IA. 3 - DEPENDANCE ANGULAIRE DU SPECTRE.

Pour un champ extérieur $\vec{H}$ faisant un angle $\theta$ avec l'axe de symétrie Oz, la position de la transition : $\Delta m_s = \pm 1$

$$\Delta m_I = 0$$

a été calculée par Bleaney pour le cas d'une symétrie quadratique [(16), (17) p. 60]

$$h\nu = g(\theta)\,\beta H + a(\theta)\,m_I + \frac{a_\perp^2}{4g(\theta)\beta H}\left[\frac{a_{//}^2 + a^2(\theta)}{a(\theta)}\right]\left[I(I+1) - m_I^2\right] + \frac{a_\perp^2}{2g(\theta)\beta H}\left(\frac{a_{//}}{a(\theta)}\right)(2m_s - 1)$$

$$+ \frac{1}{2g(\theta)\beta H}\left(\frac{a_{//}^2 - a_\perp^2}{a^2(\theta)}\right)\left(\frac{g_{//}\, g_\perp}{g^2(\theta)}\right)^2 \sin^2\theta \cos^2\theta\, m_I^2 \qquad (I.4)$$

$$+ \frac{Q'^2 \cos^2\theta \sin^2\theta}{2\, a(\theta)\, m_s(m_s-1)}\left(\frac{a_{//}\, a_\perp\, g_{//}\, g_\perp}{a^2(\theta)\, g^2(\theta)}\right)^2 m_I\left[4\, I(I+1) - 8m_I^2 - 1\right]$$

$$- \frac{Q'^2 \sin^4\theta}{8\, a(\theta)\, m_s(m_s-1)}\left(\frac{a_\perp\, g_\perp}{a(\theta)\, g(\theta)}\right)^4 m_I\left[2\, I(I+1) - 2\, m_I^2 - 1\right]$$

où

$$g(\theta) = \left(g_{//}^2 \cos^2\theta + g_\perp^2 \sin^2\theta\right)^{1/2} \qquad (I.5)$$

et

$$a(\theta) = \frac{1}{g(\theta)}\left(a_{//}^2\, g_{//}^2 \cos^2\theta + a_\perp^2\, g_\perp^2 \sin^2\theta\right)^{1/2} \qquad (I.6)$$

Deux cas principaux nous intéressent, ceux où $\vec{H}$ est parallèle ou perpendiculaire à l'axe Oz.

- Pour $\theta = 0$ , seuls les deux premiers termes de (I.4) contribuent appréciablement, le troisième est négligeable

$$\frac{a_\perp^2}{2\, g_{//}\, \beta H}\left[I(I+1) - m_I^2\right] < 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$$

On observe quatre raies équidistantes centrées sur $g_{//}$ avec un intervalle $a_{//}$ .

- Pour $\theta = \frac{\pi}{2}$ , tous les termes doivent être inclus, d'une part parce que la structure hyperfine est hautement anisotrope ($\frac{a_\perp}{a_{//}} \sim \frac{1}{10}$) et d'autre part, parce qu

le rapport $Q'/a_\perp$ n'est pas forcément négligeable, Q' étant égal à quelques $10^{-4}$ cm$^{-1}$.

Une remarque doit être faite au sujet des unités lorsque les spectres sont reconstitués sur ordinateur. L'enregistrement expérimental est obtenu en fonction du champ H, la fréquence $\nu$ est fixe ; il faut alors exprimer les constantes hyperfines en Gauss, nous avons pris :

$$a_{/\!/}\ (\text{Gauss}) = a_{/\!/}\ (\text{erg}) \ / \ g_{/\!/}\ \beta$$

$$a_\perp\ (\text{Gauss}) = a_\perp\ (\text{erg}) \ / \ g_\perp\ \beta$$

$$a(\theta)\ (\text{Gauss}) = a(\theta)\ (\text{erg}) \ / \ g(\theta)\beta$$

Rollman et Chan[27] ont utilisé la même transformation. La relation de Bleaney (I.4) s'écrit alors :

$$H = H_o - a(\theta)\, m_I - \frac{a_\perp^2\, g_\perp^2}{4\, H_o\, g^2(\theta)} \left[\frac{a_{/\!/}^2\, g_{/\!/}^2 + a^2(\theta)\, g^2(\theta)}{a^2(\theta)\, g^2(\theta)}\right] \left[I(I+1) - m_I^2\right] + \text{etc ...} \qquad \text{(I.7)}$$

avec $H_o = h\nu / g\,(\theta)\beta$

IA. 4 - PARAMETRES DE COVALENCE.

Le fait que les liaisons de covalence, métal-ligande, jouent un role dans la réduction apparente de la constante de couplage spin-orbite et de l'écart hyperfin, a été d'abord confirmé dans les solides pour les ions de la série du Fer par Tinkham[18], l'interprétation au moyen de la théorie des orbitales moléculaires dans les complexes métalliques a suivi[13][19][20][21].

Pour un état fondamental $d_{x^2-y^2}$ et si les quatre coordinats avec l'ion métallique forment un arrangement carré plan, on forme les orbitales moléculaires antiliantes suivantes (fig. 3) :

$$\text{symétrie } B_{1g} \;\Big|\; \phi_1 = \alpha\, d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2}\,\alpha'\left[-\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} + \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)}\right] \qquad \text{(I.8)}$$

$$\text{symétrie } B_{2g} \;\Big|\; \phi_2 = \beta\, d_{xy} - \frac{1}{2}\,(1-\beta^2)^{1/2}\left[p_y^{(1)} + p_x^{(2)} - p_y^{(3)} - p_x^{(4)}\right]$$

symétrie $A_{1g}$ | $\phi_3 = \gamma\, d_{3z^2-r^2} - \frac{1}{2}(1-\gamma^2)^{1/2}\left[\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} - \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)}\right]$

symétrie $E_g$ | $\left.\begin{matrix}\phi_4 \\ \phi_5\end{matrix}\right\} =$ $\begin{matrix}\delta\, d_{xz} - \frac{(1-\delta^2)^{1/2}}{\sqrt{2}}\left[p_z^{(1)} - p_z^{(3)}\right] \\ \delta\, d_{yz} - \frac{(1-\delta^2)^{1/2}}{\sqrt{2}}\left[p_z^{(2)} - p_z^{(4)}\right]\end{matrix}$

notation du groupe $D_{4h}$

où les d sont les orbitales du $Cu^{++}$, les σ et p les orbitales des coordinats qu'on suppose être des atomes d'oxygène.

Les mêmes combinaisons linéaires sont prises pour des atomes d'azote (13)(14).

Les fonctions σ sont prises en général comme des hybrides $sp^2$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{3}}\,(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}\,(2p_x) \quad \text{etc ...}$$

On tient compte du recouvrement entre l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ et les orbitales σ :

$$S = 2 < d_{x^2-y^2} | \sigma >$$

d'où la relation entre α et α'

$$\alpha^2 - 2\,\alpha\alpha'\,S + \alpha'^2 = 1$$

S = 0,076 pour l'oxygène

S = 0,092 pour l'azote (20)(21)

Par contre le recouvrement p d est négligé.

Les expressions précédentes (I.3) des paramètres de l'Hamiltonien de spin sont modifiées (19)(20)(21) et reliées aux paramètres de covalence par :

$$g_{//} - g_e = -\frac{8\lambda}{\Delta E_{xy}} \left[\alpha^2 \beta^2 - f(\beta)\right]$$

$$g_{\perp} - g_e = -\frac{2\lambda}{\Delta E_{xz \text{ ou } yz}} \left[\alpha^2 \delta^2 - g(\delta)\right]$$

$$a_{//} = P \left[ -\alpha^2\left(\frac{4}{7} + \kappa\right) - 2\lambda\, \alpha^2 \left(\frac{4\,\beta^2}{\Delta E_{xy}} + \frac{3\,\delta^2}{\Delta E_{xz}}\right) \right] \qquad \text{(I.9)}$$

$$a_{\perp} = P \left[ \alpha^2(2/7 - \kappa) - \frac{22}{14}\,\lambda\, \frac{\alpha^2\,\delta^2}{\Delta E_{xz}} \right]$$

$$f(\beta) = \alpha\alpha'\,\beta^2\, S + \alpha\alpha'\,\beta(1-\beta^2)^{1/2}\,\frac{T(n)}{2}$$

$$g(\delta) = \alpha\alpha'\,\delta^2\, S + \alpha\alpha'\,\delta(1-\delta^2)^{1/2}\,\frac{T(n)}{\sqrt{2}}$$

$f(\beta)$ et $g(\delta)$ sont des corrections comprises entre 0 et 0.04 selon la covalence. $T(n)$ est une intégrale évaluée à 0,33 pour N et 0,22 pour l'oxygène[20].

Dans le cas où l'environnement du cuivre comporte des atomes d'azote (dont le noyau porte un spin nucléaire I = 1), il est possible d'obtenir des renseignements directs sur les paramètres de covalence cuivre-azote.

En effet, l'électron non apparié du cuivre interagit avec les spins nucléaires des azotes. Pour un atome d'azote placé dans le carré de coordination, le couplage s'écrit :

$$W_{\perp} = \frac{8\pi}{9}\,\beta\,\gamma_N\,\alpha'^2\,|\rho(0)|^2\, S_z\, I_z^N \qquad \text{(I.10)}$$

$\gamma_N$ = 0,4 magnéton nucléaire[14]

$|\rho(0)|^2 = 33.\ 10^{24}\ cm^{-3}$ [13] est la densité électronique au noyau d'azote.

Cette interaction sépare, si la résolution est suffisante, les raies

hyperfines de $Cu^{++}$ en composantes superhyperfines dûes aux noyaux N dont la séparation permet d'évaluer directement $\alpha'$.

IB. 1 - NATURE DU SPECTRE.

Il n'est pas possible d'obtenir sous forme monocristalline les échantillons et la plupart sont dilués dans un solvant. A basse température, ce dernier est à l'état de verre. Toutes les orientations des molécules par rapport au champ extérieur sont présentes ; le signal observé est l'enveloppe de toutes les contributions correspondant à chaque orientation. L'analyse de ce problème a été faite par de nombreux auteurs[22] à [27].

Chaque molécule dont l'angle par rapport à H vaut $\theta$ contribue au signal selon le poids statistique

$$\frac{dN}{d\theta} = \frac{N_0}{2\pi} \sin\theta \qquad (I.11)$$

en fait l'intensité est obtenue en fonction du champ H (I.7), soit

$$\frac{dN}{dH} = \frac{N_0}{2\pi} \sin\theta \frac{d\theta}{dH}$$

et pour chaque composante hyperfine l'intensité sera :

$$s(H) = \frac{1}{2I+1} f(\theta) \frac{dN}{dH} \qquad (I.12)$$

$f(\theta)$ représente la variation anisotrope de la probabilité de transition[28]

$$f(\theta) = g_\perp^2 \left[ (g_{//}/g(\theta))^2 + 1 \right]/8 \qquad (I.13)$$

L'introduction d'une forme de raie avec une largeur pour chaque unité moléculaire fait que l'équation (I.12) doit être intégrée sur l'espace des $\theta$ et le résultat sommé sur les quatre valeurs de $m_I$ et ceci pour obtenir l'intensité au point $H_a$.

$$I(H_a) = \sum_{m_I=-3/2}^{+3/2} \int_{H_{//}}^{H_\perp} F'(H_a - H) \times s(H)\, dH \qquad (I.14)$$

$F'(H_a-H)$ est la dérivée de la forme de raie. En général, une forme Lorentzienne dans un résultat un peu meilleur surtout dans la partie en bas champ, par contre en haut champ, une Gaussienne a une queue de variation moins accentuée et donne un meilleur accord. Aussi avons-nous pris $F(H_a - H)$ comme un mélange Gaussienne-Lorentzienne.

$$F(H_a-H) = \alpha \frac{1}{\pi \sigma_L} \left[ 1 + \left(\frac{H_a-H)}{\sigma_L}\right)^2 \right]^{-1} + (1-\alpha) \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\sigma_G} \exp \left[ - \left(\frac{H_a - H}{\sigma_G}\right)^2 \right] \quad (I.15)$$

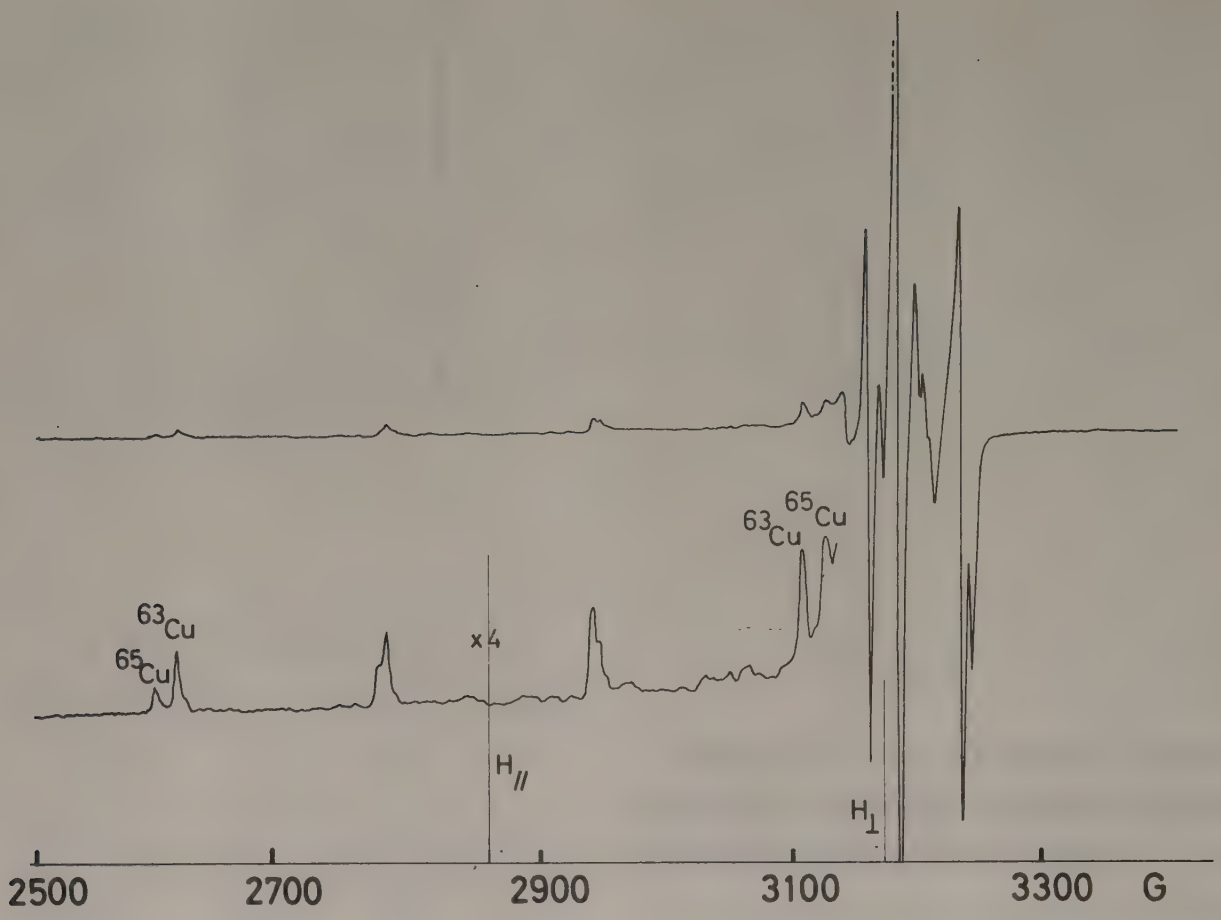
avec

$$\sigma_L = \sigma_G \times \sqrt{\text{Log } 2} = \frac{1}{2} \text{ largeur à mi-hauteur}$$

Cette largeur de raie peut être prise isotrope ; mais comme l'a constaté Venable[29], il y a avantage à lui donner un caractère anisotrope. Les concentrations moléculaires que nous utilisons sont très souvent inférieures à $10^{-3}$, le couplage dipole-dipole entre centres magnétiques est alors faible ou négligeable ; nous pensons que la largeur de raie est alors due en grande partie aux variations locales de champ cristallin. L'observation expérimentale suivante le confirme : les monochétates acétylacétonate: $Cu^{++}$, orthohydroxyacetophénone : $Cu^{++}$, p-méthoxycinnamate : $Cu^{++}$ présentent des largeurs de raie très fines surtout lorsque l'environnement est octaédrique, or leurs agents chélatants sont des molécules conjuguées planes qui présentent une plus grande stabilité de l'environnement que les molécules non planes.

Ces variation de champ cristallin modifient la distance entre le fondamental $d_{x^2-y^2}$ et les niveaux excités ; ces effets sont peut être importants dans la mesure où nos échantillons sont étudiés à l'état vitreux et non à l'état monocristallin. Les perturbations apportées à $\Delta E_{xy}$ et $\Delta E_{xz \text{ ou } yz}$ doivent être différentes, (cf la Fig. 2 sur les variations relatives des niveaux d en fonction des modifications de symétrie de l'environnement) et il doit en être de même pour $g_{//}$ et $g_{\perp}$.

Qualitativement, nous comprenons donc que la largeur $\sigma$ doit avoir un comportement anisotrope, mais il n'est pas possible de préciser son caractère. Le choix de Venable ( $\sigma(\theta)$ varie comme $g(\theta)$) ne nous a pas semblé une mauvaise approche.



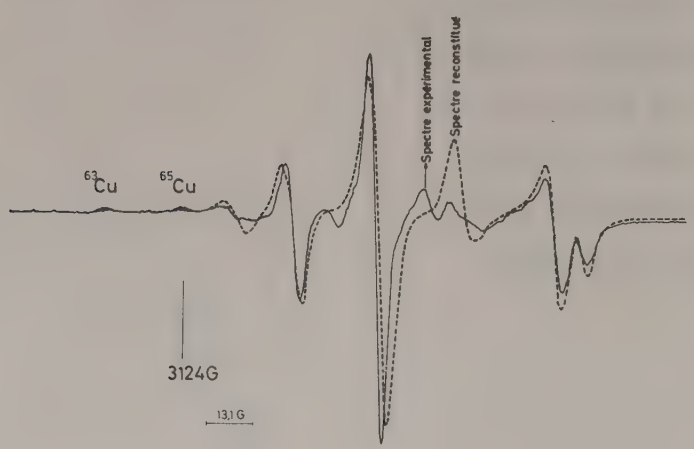




Fig. I. 5

Reconstitution du spectre R.P.E. du complexe p-méthoxycinnamate de cuivre dans le p-méthoxy acide cinnamique (T =-180°C). La finesse des raies permet de séparer les isotopes $^{63}Cu$ et $^{65}Cu$. $a\ ^{65}Cu / a\ ^{63}Cu = 1,07$.

Enfin une dernière remarque : si la résolution permet de faire apparaître un effet isotopique entre $^{63}Cu$ et $^{65}Cu$, l'intensité au point $H_a$ s'écrit

$$I(H_a) = \lambda_1 I_1(H_a) + \lambda_2 I_2(H_a)$$

$\lambda_1$ et $\lambda_2$ sont les abondances naturelles $\lambda_1 \simeq 70\%$ $\lambda_2 \simeq 30\%$. Les paramètres hyperfins sont dans le rapport 1.07 a $^{65}Cu$/ a $^{63}Cu \simeq 1.07$ (30).

Une illustration est donnée par la figure 5.

IB. 2 - MESURE DES PARAMETRES (Fig. 4 et 5).

$g_{//}$ et $a_{//}$ sont mesurés sans difficultés, puisque dans la partie en bas champ il y a toujours 2 ou 3 ou 4 raies hyperfines bien séparées. Par contre, la mesure de $g_\perp$ et $a_\perp$ est plus délicate dans la mesure où la partie en haut champ n'est pas toujours résolue. La partie importante de l'enveloppe du signal correspond en fait à des orientations voisines de 60° à 70°. Dans ces cas, on peut utiliser les courbes de niveau du champ qui représentent la variation de H par rapport à cos θ et ceci pour les 4 composantes hyperfines. Ces courbes de niveau situent assez bien l'ordre de grandeur de $g_\perp$ .

Les 3 paramètres $g_\perp$ , $a_\perp$ , $\sigma_\perp$ ont des variations liées, par exemple, une diminution de $g_\perp$ et $a_\perp$ avec une augmentation de $\sigma_\perp$ ne modifiera pas fondamentalement la partie perpendiculaire dans un cas non résolu.

OPTIMISATION.

Lorsque l'accord entre l'ensemble des paramètres $\bar{p}$ et le spectre expérimental estsatisfaisant, nous procédons à la minimisation de la quantité (29) :

$$\Phi = \sum_{H_a} \left[ I_{ex}(H_a) - I_{th}(H_a, \bar{p}) \right]^2$$

$I_{ex}(H_a)$ : valeur expérimentale de l'intensité au point $H_a$

$I_{th}(H_a, \bar{p})$ : valeur théorique pour le jeu de paramètre $\bar{p}$.

$\Phi$ est la somme des écarts quadratiques, pour un nombre de valeurs de la variable compris entre 50 et 100, entre la fonction donnée et la fonction calculée.

A ce stade, il est bon d'introduire deux paramètres nouveaux :

- un facteur d'échelle verticale

- une ordonnée à l'origine, puisque la courbe observée est une dérivée dont le zéro n'est pas toujours bien connu.

Nous avons utilisé le sous-programme CALL LEAST de la bibliothèque d'Orsay ; sans le développer, disons que le calcul utilise un algorithme itératif (26 itérations au plus) et s'arrête lorsque les variations des paramètres deviennent plus petites que des seuils fixés à l'avance et que nous choisissons identiques aux erreurs expérimentales. On peut affecter à chaque point expérimental un poids selon son importance. Il est également possible de bloquer certains paramètres déjà connus ($g_{//}$ , $a_{//}$ ) pour obtenir une convergence rapide. L'utilisation est coûteuse car elle demande de 4 à 16 minutes de calcul (selon la rapidité de cette convergence). Elle ne résoud pas tous les problèmes car il faut prévoir à l'avance un ensemble initial $\overline{p}$ convenable. Son rôle est plutôt d'affiner les paramètres.

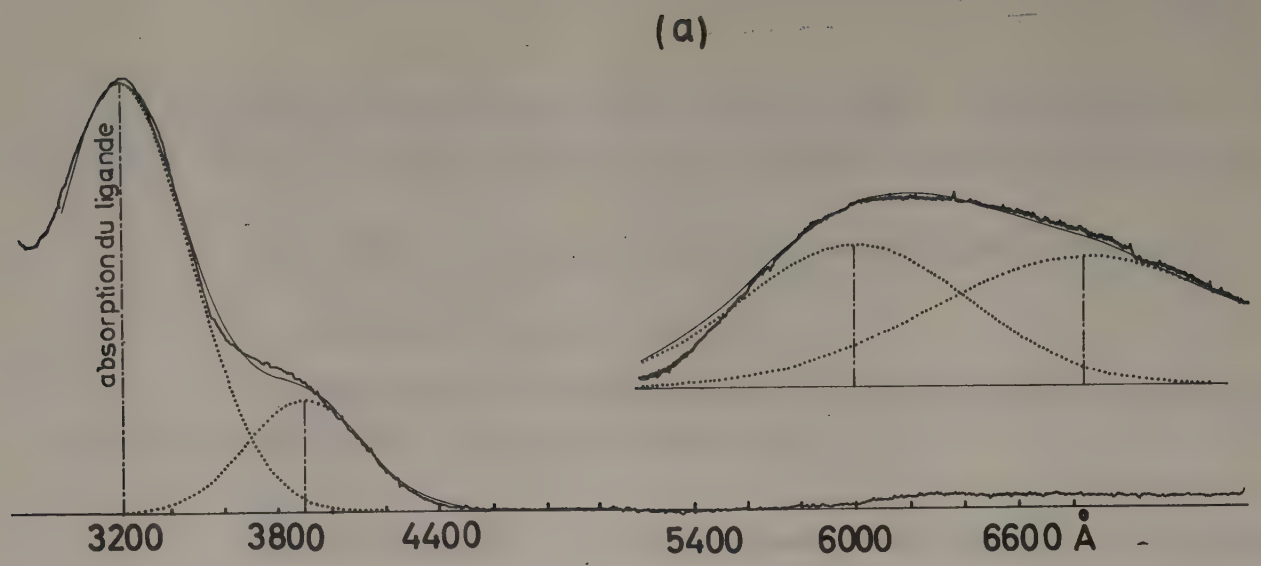
DISCUSSION.

Les difficultés de reconstitution sont dues à plusieurs facteurs.

- La non connaissance de la vraie variation angulaire de $\sigma$.

- La distribution angulaire des molécules en sin $\theta$ est une distribution idéale qui ne tient pas compte de possibles aggrégats ou polycristaux pour lesquels les paramètres obtenus sont les paramètres cristallins et non plus ceux relatifs à la molécule. L'existence d'un moment quadrupolaire ($Q' \simeq$ quelques $10^{-4}$ $cm^{-1}$) peut introduire des transitions supplémentaires $\Delta m_I = \pm 1$ et $\pm 2$. La référence (27) donne les champs de résonance et les contributions correspondantes. Nous les avons systématiquement ignorées pour ne pas alourdir la programmation. Elles ont un intérêt si le spectre expérimental est particulièrement bien résolu.

- La source principale d'erreur provient des déviations à la symétrie



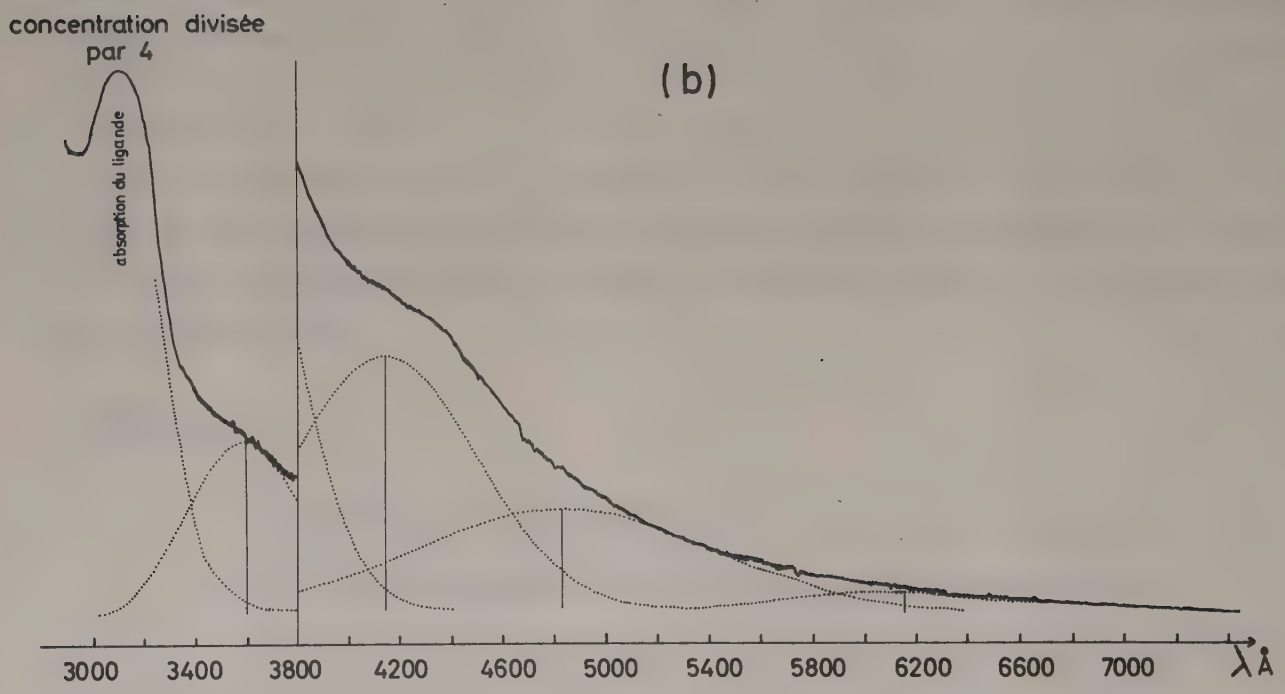




Fig. I. 6

Reconstitution des spectres optiques de l'ion $Cu^{++}$ :

a) complexe O.H.A.P. : $Cu^{++}$ (2/1) dans l'alcool.

b) complexe D.H.B. : $Cu^{++}$ (1/1) dans le D.E.G.

Les courbes en pointillé sont les composantes Gaussiennes obtenues par une décomposition de l'absorption totale et par une optimisation à partir de la méthode des moindres carrés.

quadratique pure dont l'origine est liée à des atomes d'oxygène non équivalents ce qui entraîne $g_x \neq g_y$ et $a_x \neq a_y$.

La correction est en théorie facile : on remplace les intégrales simples sur $\theta$ par des intégrales doubles sur l'espace classique $\theta$ et $\phi$ . Mais, le temps de calcul est considérablement augmenté. Une diminution trop grande du nombre de points ($\theta$ ,$\phi$ ) sur la sphère nuit d'autre part à la précision des intégrales. Nous n'avons pas recherché de méthode de programmation qui aurait permis de s'affranchir du problème de temps de calcul.

IB. 3 - TRANSITIONS OPTIQUES.

L'utilisation d'un spectromètre fonctionnant dans le visible de l'U.V. permet d'obtenir les spectres d'absorption des ligandes ainsi que les valeurs des énergies électroniques correspondant aux transitions d - d du complexe en solution. A l'intérieur d'une configuration $d^n$ seules sont permises des transitions dipolaires magnétiques, mais en pratique les vibrations mélangent très faiblement les niveaux d avec des niveaux de configurations excitées de parité opposée. Les transitions dipolaires électroniques entre les fonctions ainsi modifiées deviennent alors très faiblement permises[32][33][34]. Elles sont ainsi souvent masquées par les transitions internes du ligande surtout si ce dernier est une molécule conjuguée où les intensités d'absorption sont fortes. Dans ces cas, la courbe d'absorption a été décomposée en une série de composantes de formes Gaussiennes et nous avons utilisé le programme de minimisation par la méthode des moindres carrés pour obtenir une reconstitution (Fig.6).

La difficulté principale réside dans l'attribution des raies aux niveaux d de l'ion. Deux exemples nous ont particulièrement intéressé (cf chapitre IV C)

- l'orthohydroxyacétophénone : $Cu^{++}$ dont la structure est proche de celle de l'acétyl-acétonate : $Cu^{++}$ ; l'ordre des niveaux de ce dernier est bien connu (20) et pour notre cas nous l'avons choisi identique.

- Pour le complexe dihydroxybenzaldéhyde : $Cu^{++}$, où nous n'avons pas de référence particulière, nous savons que les facteurs de réduction :

$$\alpha^2 \beta^2 - f(\beta) = (g_{//} - g_e)\ \Delta E_{xy}/8\lambda$$

$$\alpha^2 \delta^2 - g(\delta) = (g_{x \text{ ou } y} - g_e)\ \Delta E_{xz \text{ ou } yz}/2\lambda$$

doivent être inférieurs à 1. $g_{//}$ et $g_{\perp}$ sont expérimentalement mesurés et seules des valeurs bien précises des énergies $\Delta E$ peuvent satisfaire les inégalités précédentes ce qui impose un ordre dans les niveaux d.

## IC. CONCLUSION.

Cette première partie montre qu'à partir des spectres RPE en phase solide ou vitreuse nous savons calculer les valeurs principales du facteur de Landé et de l'intervalle hyperfin avec des erreurs relatives qui sont :

pour $g_{//}$ de $5 \times 10^{-4}$

$g_{\perp}$ de 1 à $2 \times 10^{-3}$

$a_{//}$ $5\ 10^{-3}$

$a_{\perp}$ de 0,1 à 0,2

La connaissance de ces paramètres et des énergies électroniques $\Delta E_{xy}$ et $\Delta E_{xz}$ permet de calculer les divers paramètres de covalence à partir des relations (I.9) et d'évaluer le caractère des liaisons. Par exemple, $\alpha^2 = 1$ représente une nature totalement ionique de la liaison $\sigma$ et $\alpha^2 = 0,5$ une nature covalente totale.

Ce travail n'a pas été fait de façon systématique sauf pour les deux complexes dihydroxybenzaldéhyde: $Cu^{++}$ et l'orthohydroxyacetophénone : $Cu^{++}$ où la covalence interviendra dans la détermination du couplage d'échange entre deux ions $Cu^{++}$ complexés dans une même molécule : (Chapitre III et IV). Les programmes de simulation des spectres expérimentaux de RPE sont d'une utilisation particulièrement souple, il suffira par exemple de modifier la fonction de distribution $s(\theta)$ (I.12) pour tenir compte de l'orientation privilégiée des molécules du solvant cristal liquide (Chapitre II) ; de même il suffira de moyenner dans ces

programmes $\cos^2 \theta$ à 1/3 pour obtenir le modèle correspondant à des mouvements moléculaires rapides des complexes dans une phase liquide isotrope.

Bien entendu ils s'appliquent aussi au spectre d'une poudre polycristalline.

# B I B L I O G R A P H I E


1 - B.J. Hathaway and D.E. Billing - Coordination Chemistry Reviews 5, 143 (1970).

2 - Polder - Physica 9, 709 (1942).

3 - R.L. Belford, M. Calvin and G.E. Belford - J. Chem. Phys., 26 1165 (1957).

4 - R.P. Penrose and K.W.H. Stevens - Proc. Phys. Soc. 63, 29(1949).

5 - A.W. Holden, C. Kittel, W.A. Yager - Phys. Rev. 75; 1443(1949).

6 - A. Abragam and H.M.L. Pryce - Proc. Roy. Soc. A 206 104(1951).

7 - J.H.E. Griffiths and J. Owen - Proc. Roy. Soc. A 213, 459 (1952).

8 - B. Bleaney and K. Bowers, D.J.E. Ingram, Proc. Roy. Soc. A 228, 147 (1955).

9 - " " M.H.L. Pryce - " " " " 166 (1955).

10 - B.N. Figgins and J. Lewis - Prog. Inorg. Chem., 6, 37 (1964).

11 - A. Abragam, Phys. Rev. 79, 534 (1950); Proc. Roy. Soc. A 205, 135 (1951).

12 - A. Abragam, M.H.L. Pryce and J. Horowitz, Proc. Roy. Soc. A 230, 169 (1955).

13 - Maki, Mac Garvey - J. Chem. Phys. 29, 31 (1958).

14 - G.F. Bryce - J. Phys. Chem. 70, 3549 (1966).

15 - P.T. Manoharan and M.T. Rogers - Electron spin resonance of metal complexes. (edited by Teh Fu Yen) p. 143 (1969).

16 - B. Bleaney - Phil. Mag. 42, 441 (1951).

17 - W. Low - Solid State Physics Vol 2 page 60.

18 - M. Tinkham - Proc. Roy. Soc. A 236, 535(1956)

19 - D. Kivelson and R. Neiman - J. Chem. Phys. 35, 149 (1961).

20 - Gersman and J.D. Swalen - J. Chem. Phys. 36, 3221 (1961).

21 - J.M. Assour - J. Chem. Phys. 43, 2477 (1965).

21.b- M. Fujimoto and Y. Tomkiewicz - J. Chem. Phys.56,749 (1972).

22 - R.H. Sands - Phys. Rev., 99 1222 (1955).

23 - F.K. Kneubülh - J. Chem. Phys. 33, 1074 (1960).

24 - R. Neiman and D. Kivelson - J. Chem. Phys. 35, 156 (1961).

25 - T. Vänngard and R.A. Aasa in W. Low (Ed) - Paramagnetic Resonance. Vol 2 (A.P.) p. 509 (1963).

26 - J.W. Searl, R.C. Smith and S.J. Wyard - Proc. Phys. Soc. 78, 1174 (1961).

27 - L.D. Rollman and S.I. Chan in Teh Tu Yen (Ed.) - Electron spin resonance of metal complexes (Ac. Press) p. 175 (1969).

28 - B. Bleaney - Proc. Phys. Soc. A75, 621 (1960).

29 - J.H. Venable in "Magnetic Resonance in Biological Systems" Ed. A. Ehrenberg, B.G. Malmstrom and Vänngard (Oxford Pergamon Press) (1967).

30 - Handbook of Physics and Chemistry (1967).

31 - a) Handbook of Mathematical Functions (National Bureau of Standards) (1964). p. 886.

b) Bibliothèque du Centre de Calcul d'Orsay.

32 - C.K. Jorgensen - Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes - Pergamon Press - Oxford (1962).

33 - J.S. Griffith - Theory of Transition Metal Ions - Cambridge University Press (1961).

34 - C.J. Balhausen - Introduction to Ligand Field Theory (Mac Graw Hill - New York)(1962.

## CHAPITRE II

## EXEMPLES D'ETUDE PAR R.P.E. DE COMPLEXES CUIVRIQUES DANS DES PHASES LIQUIDES

II. A - Rappel et discussion de la théorie de Mc Connell et Kivelson.

II. B - Mouvements moléculaires rapides. Etude de la série des complexes d'acides saturés dans la pyridine.

1 - Préparation des complexes.

2 - R.P.E. dans la phase solide.

3 - R.P.E. dans la phase liquide.

II. C - R.P.E. DANS LES CRISTAUX LIQUIDES.

II. D - Mouvements moléculaires lents - Etude du stéarate de cuivre dans le cristal liquide M B B A.

1 - Description des spectres R.P.E.

2 - Interprétation des spectres en phase solide et en phase liquide isotrope.

3 - Interprétation de la phase nématique.

II. E - Cas intermédiaire : Etude du stéarate de cuivre dans l'anisalazine

1 - Introduction - Présentation du problème.

2 - Résonance dans la phase solide.

3 - Résonance dans la phase liquide isotrope.

4 - Résonance dans la phase nématique

II. F - Exemple possible d'échange chimique entre molécules - Etude du cinnamate de cuivre.

1 - Dans le solvant pyridine.

2 - Dans le p-méthoxy acide cinnamique.

CONCLUSION

Ce chapitre comprend un rappel du traitement par Mc. Connell et Kivelson des mouvements moléculaires des complexes en solution liquide. Lorsqu'ils sont rapides, ils ont pour effet, d'une part de moyenner les paramètres, d'autre part d'apporter une contribution adiabatique à la largeur de raie. Passant ensuite à nos expériences, nous décrivons d'abord deux cas limites : un cas de mouvement rapide et un cas de mouvement bloqué. Ces deux exemples servent d'introduction à l'étude plus essentielle faite sur le stéarate de cuivre dissous dans l'anisalazine. Le spectre R.P.E. s'interprètera comme étant dû à des molécules d'orientation fixe dans l'espace mais avec une réduction de l'anisotropie liée à des mouvements intramoléculaires rapides.

Enfin, ayant dissous un sel cuivrique du p-méthoxy acide cinnamique dans ce même acide, nous avons observé la disparition totale de la structure hyperfine de $Cu^{++}$, nous suggérons une explication qualitative possible de ce phénomène.

## II.A - RAPPEL ET DISCUSSION DE LA THEORIE DE Mc. Connell-Kivelson.

En phase liquide isotrope, l'interprétation la plus simple des spectres de résonance consiste à supposer que les molécules paramagnétiques ont des mouvements de rotation aléatoires et ceci d'une façon suffisamment rapide pour que la position des raies soit donnée par la partie isotrope de l'Hamiltonien de spin. Ce problème a été traité théoriquement par Mc Connell[1] ; dans le cas où l'interaction hyperfine est anisotrope, son effet résiduel se traduit par une contribution à la largeur de raie qui dépend du nombre quantique nucléaire $m_I$.

Ce traitement des mouvements browniens est similaire à l'analyse de Bloembergen, Purcell et Pound[2] pour l'interaction dipole-dipole des noyaux dans les liquides.

L'Hamiltonien (I.1) écrit dans le système de coordonnées de la molécule prend une forme différente dans le système fixe du laboratoire où le champ $\vec{H}$ est dirigé suivant l'axe Z [(3) page 98] :

$$\mathcal{H} = g_o \beta H S_z + a_o I_z S_z + \frac{1}{3}(\Delta g \beta H + \Delta a I_z)(3\cos^2\theta - 1)S_z$$

$$+ \frac{\Delta a}{2} \sin\theta\cos\theta (I_+ e^{-i\phi} + I_- e^{+i\phi}) S_z$$

$$+ \frac{1}{2}(\Delta g \beta H + \Delta a I_z)\sin\theta\cos\theta (S_+ e^{-i\phi} + S_- e^{+i\phi})$$

$$+ \frac{\Delta a}{4} \sin^2\theta (I_+ S_+ e^{-2i\phi} + I_- S_- e^{2i\phi})$$

$$- \frac{\Delta a}{12}(3\cos^2\theta - 1)(I_+ S_- + I_- S_+) \qquad \text{(II.A.1)}$$

où

$$\left| \begin{array}{l} g_o = \frac{1}{3} g_{/\!/} + \frac{2}{3} g_\perp \\ a_o = \frac{1}{3} a_{/\!/} + \frac{2}{3} a_\perp \end{array} \right. \qquad \text{(II.A.2)}$$

$$\left| \begin{array}{l} \Delta g = g_{/\!/} - g_\perp \\ \Delta a = a_{/\!/} - a_\perp \end{array} \right.$$

$\theta$ et $\phi$ sont les angles qui fixent l'orientation de l'axe moléculaire par rapport au système fixe.

Si l'on pose :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_1(t) \qquad \text{(II.A.3)}$$

$\mathcal{H}_o$ comprend les deux premiers termes de (II.A.1), les autres termes dépendent du temps par l'intermédiaire de $\theta$ et $\phi$. Si l'on admet qu'à ces termes dépendant du temps on peut associer une fonction de corrélation $\exp(-\frac{t}{\tau_c})$ avec un seul temps de corrélation $\tau_c$, la théorie conduit à des temps de relaxation qui dépendent de la composante $m_I$ du spin nucléaire[1] :

$$\frac{1}{T'_1} \propto (\Delta g \beta H + \Delta a\, m_I)^2 \frac{\tau_c}{1+\omega_o^2 \tau_c^2} \quad \text{(terme non adiabatique)}$$

(II.A.4)

$$\frac{1}{T'^2_2} \propto (\Delta g\ \beta H + \Delta a\ m_I)^2 \tan^{-1} \left(\frac{2\tau_c}{T'_2}\right) \quad \text{(terme adiabatique)}$$

Ces formules ont été revues et modifiées par Kivelson[4][5]. Avec les conditions

- Faible anisotropie du facteur g : $\frac{|\Delta g|}{g} \ll 1$

- Mouvements rapides :

$$\tau_c^2 \langle \mathcal{H}_a^d \rangle^2 \ll \hbar^2 \qquad \text{(II.A.5)}$$

(où $\mathcal{H}_a^d$ est la partie diagonale anisotrope de $\mathcal{H}$)

Kivelson obtient (eq. 47 et 48 de (5)) et (15) p. 1108.

$$\frac{1}{T'_1} = \left[\frac{\tau_c}{1+\omega_o^2 \tau_c^2}\right] \left[\frac{1}{15} (\Delta g\ \beta H)^2 - \frac{2}{15} (\Delta g \beta\ H)(\Delta a\ m_I) - \frac{1}{90} (\Delta a\ m_I)^2 + \frac{7}{24} (\Delta a)^2\right]$$

(II.A.6)

$$\frac{1}{T'_2} = \tau_c \left[\frac{4}{45} (\Delta g\ \beta H)^2 - \frac{8}{45} (\Delta g\ \beta H)(\Delta a\ m_I) + \frac{1}{18} (\Delta a\ m_I)^2 + \frac{1}{8} (\Delta a)^2\right]$$

Soit une forme polynômiale en $m_I$ pour la contribution $\Delta\sigma$ de ces processus à la largeur de raie :

$$\Delta\sigma = \frac{1}{T'_1} + \frac{1}{T'_2} \ .$$

Nous écrirons donc de façon générale la largeur de raie sous la forme :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2\ m_I + \sigma_3\ m_I^2 \qquad \text{(II.A.7)}$$

où $\sigma_2$ et $\sigma_3$ proviennent uniquement de la partie hyperfine anisotrope (équ. II.A.6), par contre le terme $\sigma_1$ qui est indépendant de l'orientation nucléaire comprend,

outre les contributions de (II.A.6), la largeur naturelle inhomogène considérée dans le chapitre I. Pour une grande dilution des impuretés magnétiques, nous avons vu que cette largeur a pour origine les variations locales de champ cristallin, dans une phase liquide ces variations sont moyennées par le mouvement et $\sigma_1$ doit être isotrope.

La condition (II.A.5) :

$$\tau_c \ll \frac{\hbar}{\Delta E_a^d}$$

exprime que pendant le temps que la perturbation anisotrope met à s'établir, chaque molécule a déjà changé une multitude de fois son orientation par rapport au champ extérieur.

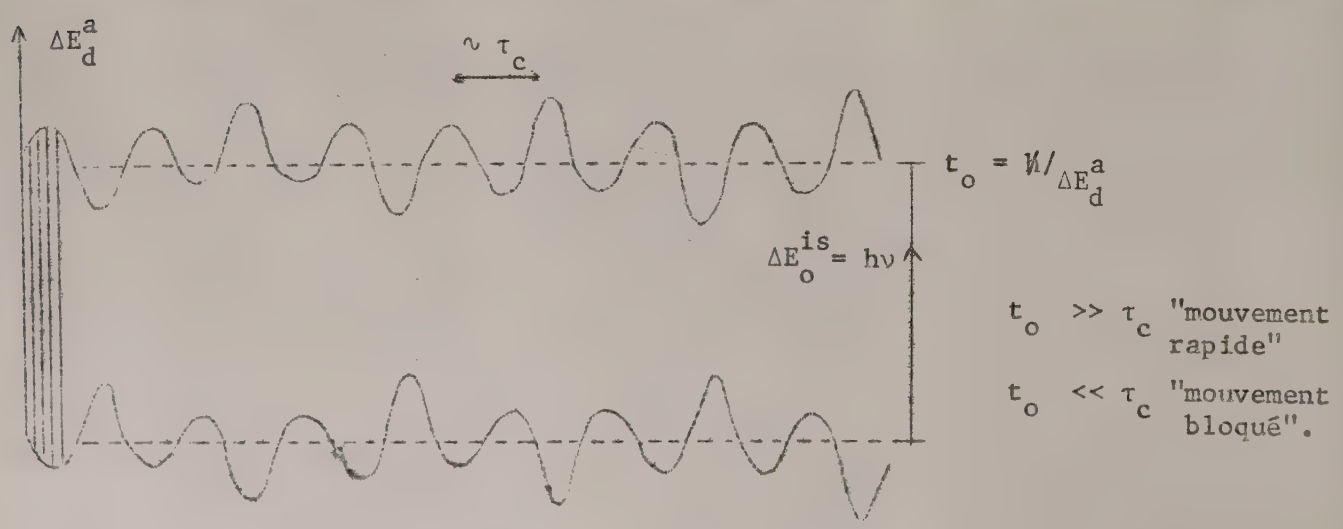
Ou, en termes plus savants[3], que l'environnement du centre paramagnétique aura fluctué avant que la composante transverse de l'aimantation n'ait varié. La condition (II.A.5)

$$\tau_c^2 (\Delta E_a^d)^2 \ll \hbar^2 \qquad \text{peut s'écrire}$$

$$\frac{\tau_c (\Delta E_a^d)^2}{\hbar^2} \ll \frac{1}{\tau_c} \qquad \text{soit,}$$

$$\frac{1}{T'_2} \ll \frac{1}{\tau_c} \quad \text{ou} \quad \underline{\tau_c \ll T'_2}$$

Le schéma suivant montre qualitativement la notion de "mouvement rapide" et de "mouvement bloqué", pour la partie adiabatique de l'Hamiltonien fluctuant.



où $t_o \sim \frac{\hbar}{\Delta_{E_a} d}$ peut être considéré comme un "temps d'observation".

Nous avons représenté la variation de deux niveaux entre lesquels s'effectue une transition. En fonction du temps, ces niveaux fluctuent comme $3 \cos^2 \theta(t)-1$ avec un poids statistique $\sin \theta(t)$.

- La condition (II.A.5) exprime que pour chaque molécule, le terme anisotrope se moyenne à 0, les molécules ont toutes un comportement identique et la même énergie de résonance $h\nu = \Delta E_o^{is}$. Le spectre obtenu correspondra bien à un ensemble de raies dont les largeurs seront une fonction polynômiale de $m_I$ d'autant mieux vérifiée que la condition précédente sera mieux satisfaite.

- Par contre, si $\tau_c \geqslant \frac{\hbar}{\Delta E_d^a}$, on doit se placer sur la partie gauche du schéma.

Chaque molécule a une fréquence de résonance particulière et le signal R.P.E. est la somme des contributions individuelles de chacune. Le spectre n'est plus un spectre de raies mais correspond à une distribution du type verre. Cette distribution peut être modifiée soit par une orientation préférentielle d'une direction (cas des cristaux liquides), soit par des mouvements internes possibles.

REMARQUE.

Certains travaux de R.P.E. sur le complexe $Cu^{++}$ : acétylacétonate[6], ou bien l'ion $Cu^{++}$ hydraté[7], ou bien l'ion $Cu^{++}$ en solution ammoniaquée[8] mettent en évidence des largeurs de raies qui ne peuvent pas être entièrement expliquées par le mécanisme de Mc Connell car elles comportent une contribution résiduelle indépendante du champ et de $m_I$ et croissante avec la température (alors que $\tau_c \propto \eta/T$ décroît avec T).

Ces difficultés ont été résolues par l'introduction d'une relaxation spin-rotation : le mouvement de rotation de la molécule magnétique dans son support liquide engendre un champ dont l'effet sur le moment électronique conduit à un couplage avec le spin. La contribution correspondante[8][9][10] est indépendante du moment nucléaire $m_I$, inversement proportionnelle au temps de corrélation $\tau_c$, et fournit bien une largeur résiduelle sensible aux effets de température dans les cas cités.

## II.B - MOUVEMENTS MOLECULAIRES RAPIDES.

### ETUDE DE LA SERIE DES COMPLEXES D'ACIDES SATUR2S DANS LA PYRIDINE

#### B.1 - Préparations.

Les acides carboxyliques à chaines saturées ont pour formule générale $H - (CH_2)_n - COOH$, Mme Saint James* a préparé les complexes des acides suivants.

| | | | |
|---|---|---|---|
| acide formique | $H - COOH$ | le complexe sera noté | $C_1$ |
| " acétique | $CH_3 - COOH$ | " | $C_2$ |
| " propionique | $CH_3 - CH_2 - COOH$ | " | $C_3$ |
| " valérique | $CH_3 - (CH_2)_3 COOH$ | " | $C_5$ |
| " caprylique | $CH_3 - (CH_2)_6 COOH$ | " | $C_8$ |
| " nonanoïque | $CH_3 - (CH_2)_7 - COOH$ | " | $C_9$ |
| " undécanoïque | $CH_3 - (CH_2)_9 - COOH$ | " | $C_{11}$ |
| " laurique | $CH_3 - (CH_2)_{10} - COOH$ | " | $C_{12}$ |
| " stéarique | $CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$ | " | $C_{18}$ |

La préparation des sels de cuivre pour les acides en $C_3$ et $C_5$ se fait par attaque directe de l'oxyde de cuivre en fils, Cu O, par un excès d'acide, à chaud. Après concentration on obtient au refroidissement des cristaux de petite taille, mais parfaitement identifiables sous la loupe binoculaire.

Pour les acides gras, solides et insolubles dans l'eau $C_{11}$ à $C_{18}$, on opère en milieu pyridine. Il précipite alors un composé complexe sous forme de paillettes contenant une ou deux molécules de pyridine par molécule de sel. La pyridine est chassée sous vide à 120°C.

Pour les acides intermédiaires, il est également possible de travailler avec la pyridine comme solvant, mais la solubilité du produit est alors trop grande ; on précipite alors le sel de cuivre par l'addition d'acétone.

---

*Laboratoire SPRSM - Orme des Merisiers, C.E.N. Saclay.

B.2 - Résonance dans la phase solide ($T < -70°C$) (Fig. 1).

Son intérêt est de permettre la connaissance des paramètres magnétiques du complexe isolé. Le spectre est un spectre de poudre anisotrope et analogue à ce que l'obtient habituellement pour un verre. La présence de raies latérales montre bien une bonne dispersion et la non formation d'aggrégats.

Par contre, il est bien connu, ces sels ont une forte tendance à former des dimères dont la résonance se situe dans les zones 500 et 5000 gauss (cf chapitre III). Cette remarque nous sera fort utile lors de l'étude des divers chélates de la chalcone ; en effet la présence de dimères réduit de façon considérable dans la zone de 2500 - 3500 gauss, la part du signal dû au cuivre non engagé lorsque la réaction de chélation n'est pas totale.

Nous ne nous intéressons ici qu'à la partie du spectre due au monomère.

L'Hamiltonien de spin pour l'ion $Cu^{++}$ soumis au champ cristallin des oxygènes voisins est :

$$\mathcal{H} = \beta \vec{S} \tilde{g} \vec{H} + \vec{S} \tilde{a} \vec{I}$$

la reconstitution des spectres confirme que $\mathcal{H}$ possède la symétrie tétragonale.

Le tableau suivant donne les valeurs principales des paramètres pour la série des divers complexes et ce pour la température T = 93°K.

| | $g_{//}$ | $g_{\perp}$ | $10^{-4}cm^{-1}$ $a_{//}$ | $10^{-4}cm^{-1}$ $a_{\perp}$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_1$ | 2,286 | 2,063 | 172 | |
| $C_2$ | 2,290 | 2,063 | 173 | |
| $C_3$ | 2,291 | 2,060 | 172 | 13,5 |
| $C_5$ | 2,288 | 2,060 | 174 | |
| $C_8$ | 2,291 | 2,062 | 171 | |
| $C_9$ | 2.292 | 2,060 | 172 | |
| $C_{11}$ | 2,290 | 2,064 | 172 | |
| $C_{12}$ | 2,293 | 2,062 | 171 | |
| $C_{18}$ | 2,293 | 2,062 | 171 | |

On remarque la stabilité de l'environnement (champ cristallin et covalence) lorsque l'on passe d'un complexe à l'autre. Les légères différences sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

La deuxième remarque plus importante est liée aux variations de ces paramètres en fonction de la température (Fig. 1). Exemple pour le cas du propionate de $Cu^{++}(C_3)$.

| T | $g_{//}$ | $g_{\perp}$ | $a_{//}$ $10^{-4}cm^{-1}$ | $a_{\perp}$ $10^{-4}cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| - 180°C | 2,2905 | 2,060 | 172 | 13,5 |
| - 160 | | | 170 | |
| - 130 | | | 169 | |
| - 100 | 2,292 | | 167 | |
| - 70 | 2,293 | 2,064 | 163 | 10 |

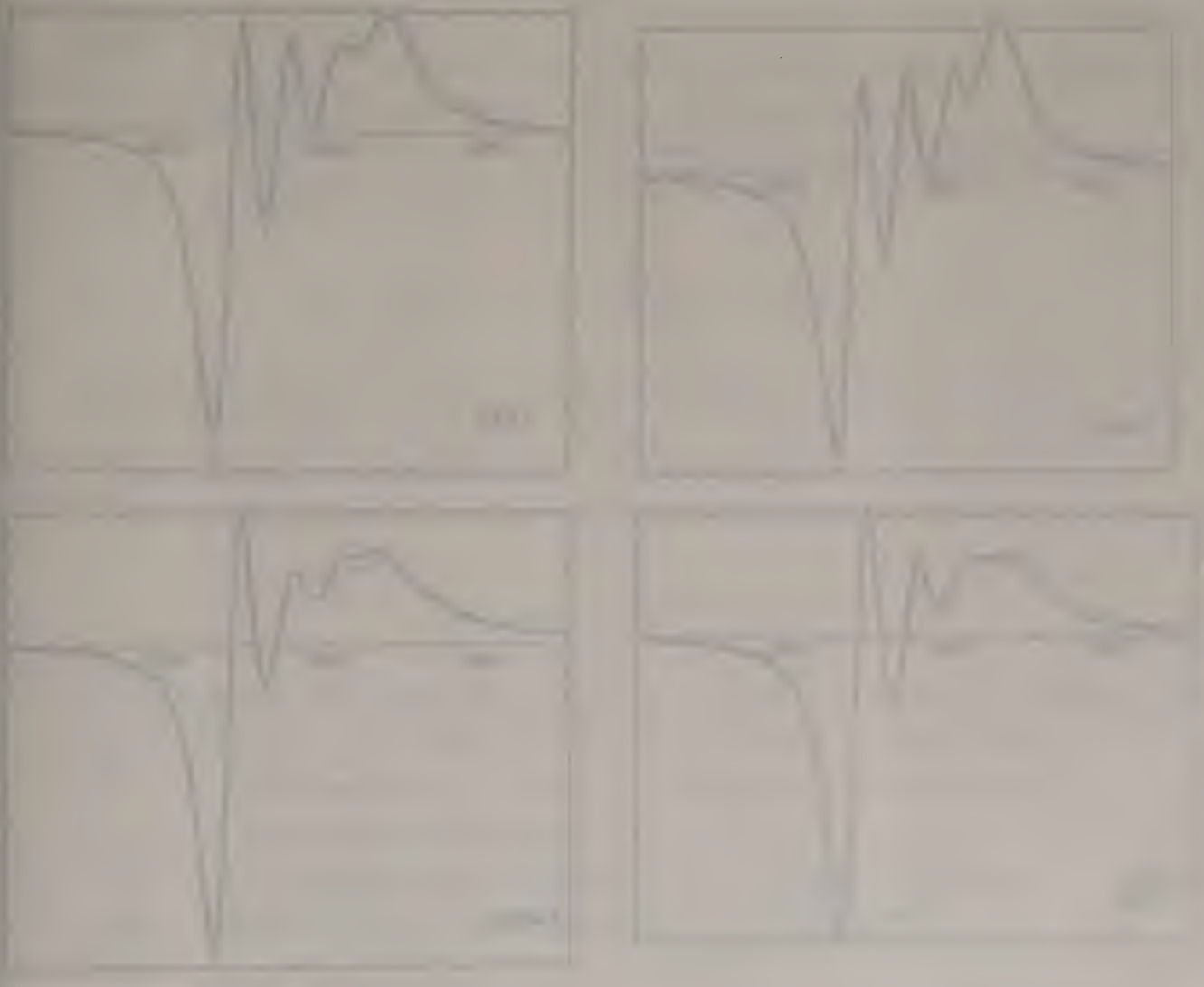
Au-dessus de - 70°C et jusqu'à l'ambiante, il est difficile de connaître l'évolution de ces mêmes paramètres, puisque la pyridine passe à l'état liquide vers - 40°C[12]. Dans le cas du cinnamate de cuivre (paragraphe F), nous possédons beaucoup plus de points expérimentaux et la variation thermique est sensiblement linéaire. Si on admet qu'il en est de même pour les acides carboxyliques, une extrapolation en température fournit pour les paramètres à 20°C les valeurs suivantes :

$$g_{//} = 2,295$$

$$g_{\perp} = 2,067$$

$$a_{//} = 156.10^{-4}\ cm^{-1}$$

$$a_{\perp} = 7.10^{-4}\ cm^{-1}$$



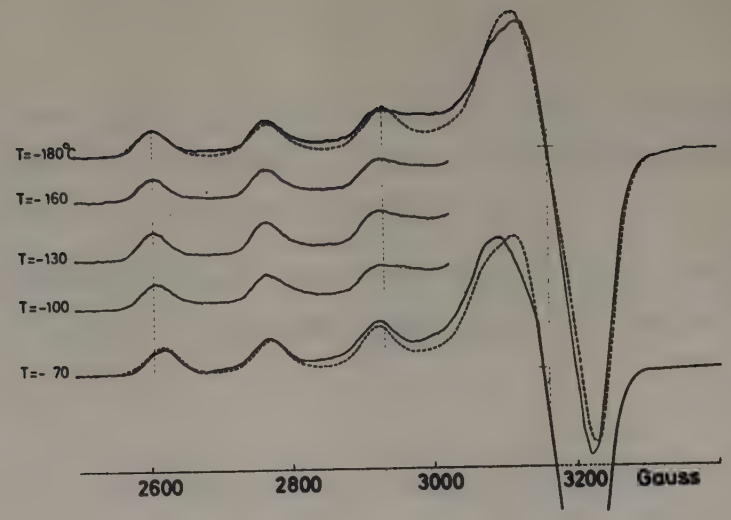



Fig. II. 1

Spectres R.P.E. du propionate de cuivre ($C_3$) dans la pyridine à basse température. Evolution du spectre en fonction de la température (les courbes en pointillé représentent les reconstitutions théoriques).

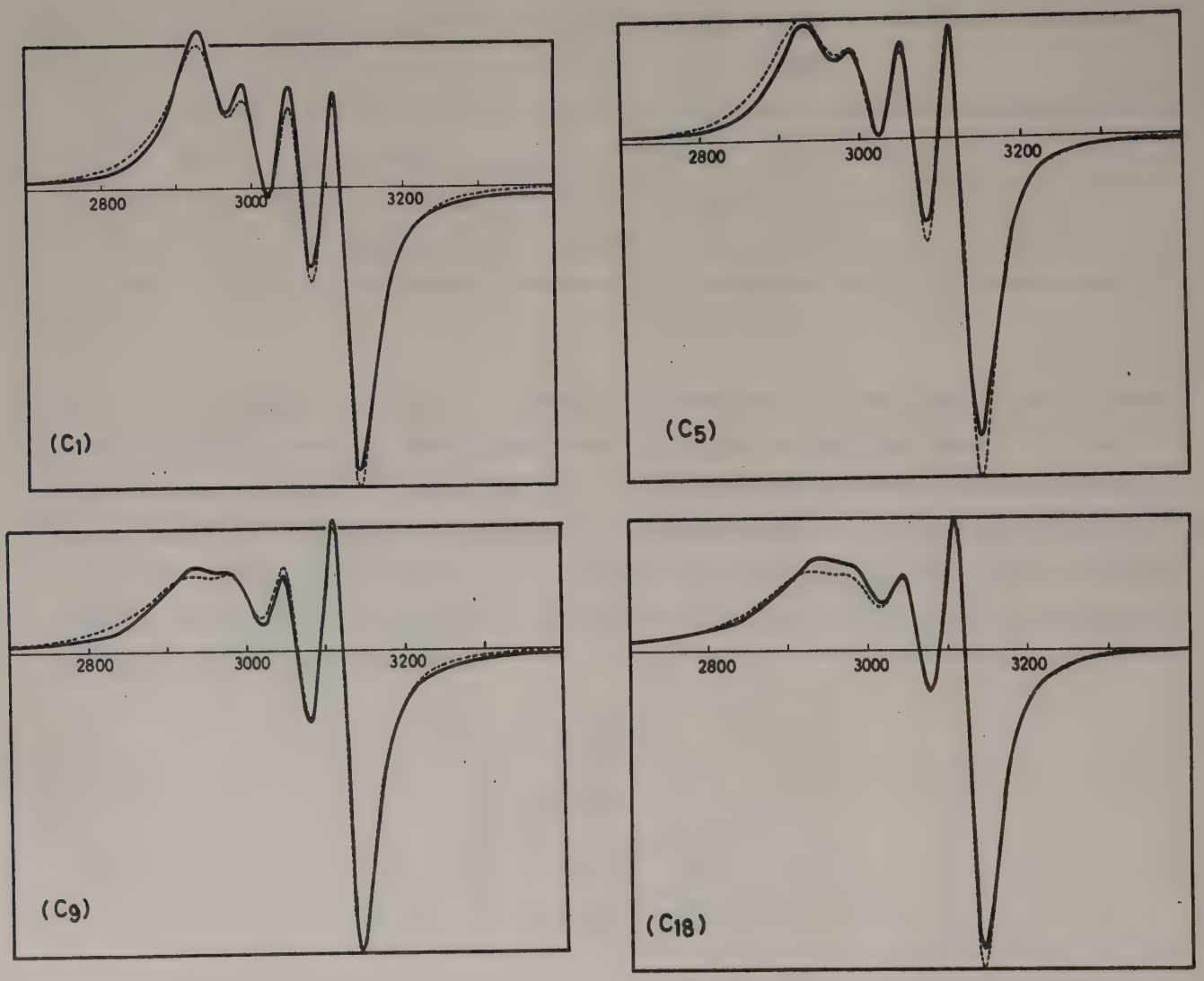



Fig. II. 2

Spectres R.P.E. expérimentaux (——) et reconstitutions (---) dans la phase isotrope de la pyridine (T = 20°C) pour les complexes $C_1$ $C_5$ $C_9$ $C_{18}$.

Une dernière remarque concerne les noyaux pyridine qui viennent se fixer par des liaisons de coordinance sur l'atome métallique. Ils donnent naissance à une structure super-hyperfine qui est d'autant plus nette qu'on laisse s'écouler un temps plus important entre la préparation de l'échantillon et l'enregistrement du spectre RPE. Au paragraphe F avec le complexe cinnamate de cuivre, nous essayerons d'évaluer le nombre de noyaux de pyridine qui viennent se fixer sur l'ion $Cu^{++}$, les raies étant plus fines que dans le cas présent.

B.3 - Résonance dans la phase liquide (T = 20°C).

La planche de figures n°2 montre les spectres expérimentaux de quelques complexes et leurs reconstitutions, il y a peu à dire sinon que la structure hyperfine est résolue et que la mesure des paramètres ne présente pas de difficultés.

La reconstitution de ces spectres est faite après une optimisation par la méthode des moindres carrés décrite au paragraphe I.B.

La partie isotrope de l'Hamiltonien (II.A.1) et avec l'inclusion des termes du deuxième ordre, donne le champ de résonance suivant :

$$h\nu = g_o \beta H + a_o m_I + \frac{a_o^2}{2 g_o \beta H_o} \left[I(I+1) - m_I^2\right]$$

La forme des raies est prise comme un mélange Gaussienne-Lorentzienne $(\alpha L+(1-\alpha)G)$ le tableau suivant montre qu'en fait, $\alpha \simeq 1$ donc le spectre expérimental se compose de raies essentiellement Lorentziennes.

Les largeurs de raies satisfont à la relation polynômiale suivante :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 m_I + \sigma_3 m_I^2$$

où $\sigma_1$ contient la contribution statique, qui est de l'ordre de 35 Gauss puisque $\sigma_{//}$ = 32-33 G et $\sigma_{\perp}$ = 37-38 G (valeurs obtenues dans la phase solide).

La minimisation est faite sur l'ensemble $\bar{p}$ des paramètres ($g_o$, $a_o$, $\sigma_1$, $\sigma_2$, $\sigma_3$, $\alpha$ et un facteur d'échelle).

La convergence est rapide, 5 ou 6 itérations suffisent et le temps de calcul nécessaire est de l'ordre de 30" sur l'UNIVAC 1108.

Le tableau suivant donne les divers résultats obtenus en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne.

| | $g_o$ | $a_o$ $10^{-4}$ $cm^{-1}$ | $\sigma_1$ gauss | $\sigma_2$ gauss | $\sigma_3$ gauss | $\sigma_2/\sigma_3$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_1$ | 2,143 | 57,1 | 47 | 9,2 | 1,2 | 7,6 | 1 |
| $C_2$ | 2,139 | 58,6 | 51,2 | 9,4 | 1,4 | 6,7 | 0,98 |
| $C_3$ | 2,145 | 56,1 | 47,2 | 10 | 1,53 | 6,5 | 0,94 |
| $C_5$ | 2,143 | 57,4 | 48,7 | 11,4 | 1,9 | 6 | 0,91 |
| $C_8$ | 2,144 | 57,1 | 51 | 14 | 2,2 | 6,3 | 0,95 |
| $C_9$ | 2,144 | 57,3 | 54,9 | 17,1 | 2,5 | 6,8 | 1 |
| $C_{11}$ | 2,146 | 56,7 | 55,7 | 17,3 | 2,63 | 6,6 | 0,96 |
| $C_{12}$ | 2,144 | 56,8 | 58,5 | 19,7 | 2,65 | 7,4 | 0,95 |
| $C_{18}$ | 2,146 | 58,1 | 61,1 | 20,6 | 2,63 | 7,8 | 0,97 |

On voit qu'il y a peu de variations sensibles d'un élément à l'autre pour les paramètres $g_o$ et $a_o$.

L'accord entre ces valeurs et les moyennes des paramètres mesurés en phase solide est tout à fait dans les limites des erreurs expérimentales. Par exemple pour $C_3$ :

| | $g_o$ | $a_o$ $10^{-4}$ cm$^{-1}$ |
|---|---|---|
| T = - 70°C moyenne isotrope des paramètres mesurés | 2,140 | 61 |
| T = 20°C même moyenne après extrapolation | 2,143 | 57 |
| T = 20°C valeurs mesurées | 2,145 | 56,1 |

Il est intéressant de regarder le rapport $\sigma_2/\sigma_3$ qui est constant et indépendant de la longueur de la molécule ; ce rapport doit nous permettre de calculer les temps de corrélation en fonction de la longueur de la chaine.

La largeur de raie contient, en principe, deux contributions provenant l'une de $\frac{1}{T'_1}$ et l'autre de $\frac{1}{T'_2}$. Si $\omega_o \tau_c << 1$, de sorte que ces deux contributions sont du même ordre [(13) p. 1108] .

$$\sigma_2/\sigma_3 = \frac{14}{45} \quad \Delta g\ \beta H \times \Delta a / \frac{4}{90}\ \Delta a^2 = 7\ \left(\frac{\Delta g\ \beta H}{\Delta a}\right)$$

Dans nos complexes cuivriques $\Delta g\ \beta H/\Delta a \sim 2,15$, soit :

$$\sigma_2/\sigma_3 \sim 15$$

Par contre, si nous prenons comme hypothèse $\omega_o \tau_c >> 1$ si bien que seul $\frac{1}{T'_2}$ contribue à $\sigma$ , alors :

$$\sigma_2/\sigma_3 = 8/45\ \Delta g \beta H \times \Delta a / \frac{1}{18}\ \Delta a^2 = \frac{16}{5}\left(\frac{\Delta g \beta H}{\Delta a}\right) \sim 7$$

Cette hypothèse nous semble raisonnable et correspond au résultat

expérimental, elle impose que $\frac{1}{T'_1}$ soit négligeable, puisque $\omega_o \tau >> 1$ ( $\omega_o$ = 2 $\pi$ ×fréquence de résonance), soit :

$$\tau_c >> 2.10^{-11} \text{ s.}$$

A partir des valeurs absolues de $\sigma_2$ ou de $\sigma_3$, on obtient facilement $\tau_c$, le graphique de la fig. 3 donne ses variations avec n, nombre d'atomes de la chaine.

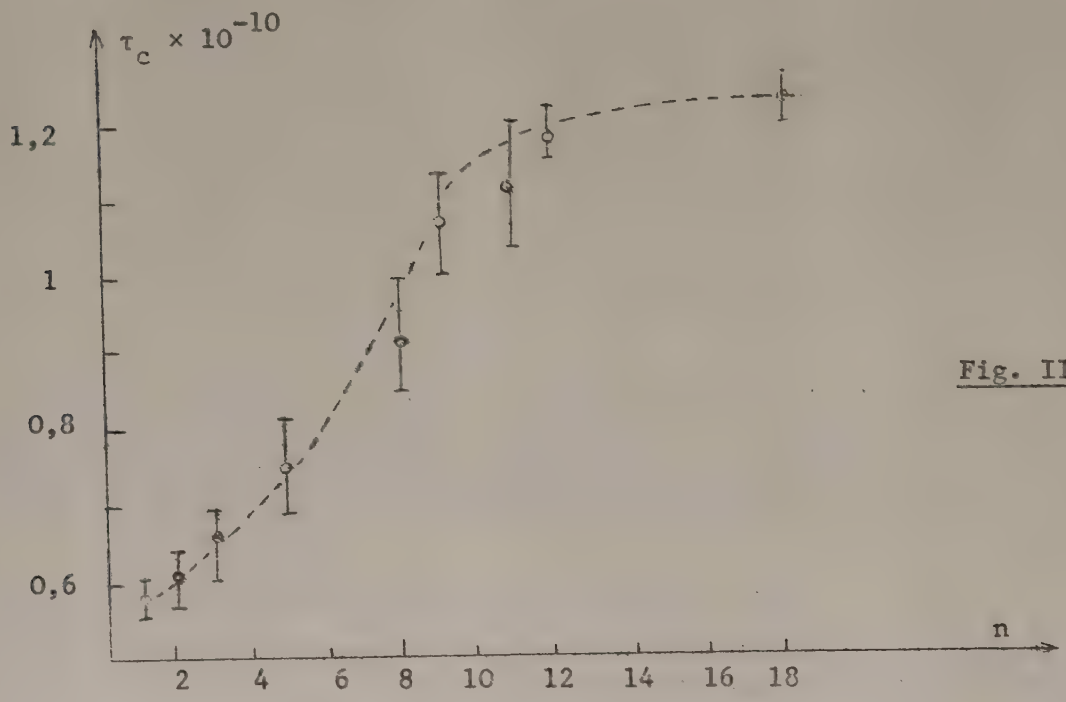



Fig. II.3

$\tau_c$ satisfait également la condition II.A.5 :

$$\tau_c << \frac{\hbar}{\Delta E_a^d} \sim 5.10^{-10} \text{ sec}$$

On constate que $\tau_c$ croît jusqu'au moment où le nombre d'atomes de la chaîne est égal à 9 ou 10. Si on regarde la classique relation entre $\tau_c$ et un certain volume occupé par le complexe dans la solution [(3) p. 110] : $\tau_c = \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{\eta}{kT}$ on en retire l'idée qu'à partir de n = 9 - 10 ce volume reste constant et que les extrémités des chaines carbonées se mettent en pelote.

---

Avant d'aborder les exemples de mouvements bloqués ou lents, que nous avons observés dans des cristaux liquides, nous allons rapidement rappeler les problèmes particuliers posés par l'interprétation des expériences R.P.E. dans les cristaux liquides.

II.C - R.P.E. DANS LES CRISTAUX LIQUIDES.

Dans les cristaux liquides, les radicaux libres sont couramment utilisés pour tester l'orientation du support dans un champ magnétique (voir les études de marqueurs de spin faites par Falle et al[14], Ferruti et al[15], Freyburg et Gelerinter[16], Diehl et Schwerdtfeger[17][18] ; l'ensemble des travaux est résumé dans l'article de revue de G. Brown et al - Critical Reviews in Solid State Science p. 14, 1970).

Les concentrations moléculaires réclamées par les sondes ($10^{-3}$ - $10^{-5}$) sont très faibles, si bien que les interactions dipolaires magnétiques entre les molécules sont négligeables et que par ailleurs les températures de transition entre les diverses phases ne sont pas altérées.

L'effet du cristal liquide support est de fournir une orientation partielle des molécules magnétiques dans la phase nématique, que l'on caractérise par le paramètre d'ordre $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ où $\theta$ est l'angle du directeur associé à la molécule (en pratique son grand axe) avec le champ magnétique extérieur $\vec{H}$.

L'estimation de S à partir des spectres R.P.E.* se fait de deux façons différentes suivant que le mouvement des molécules est supposé rapide ou lent, c'est-à-dire $\tau_c << \frac{1}{\Delta\omega}$ ou $\tau_c >> \frac{1}{\Delta\omega}$ (condition II.A.5) où $\tau_c$ est le temps caractéristique des fluctuations du long axe moléculaire par rapport à la direction déterminée par le support nématique.

On peut résumer la situation à partir des expériences faites sur le marqueur vanadyl acétyl acétonate :

Fryburg et Gelerinter[16] l'ont étudié dans le nématique(di n-octyloxybenzylidène) - 2 - dichloro - 1, 4 - phenylène diamine dont le domaine nématique s'étend de 51°C à 179°C. Pour T > 105°C, leurs spectres s'interprètent à partir de la condition $\tau_c << 1/\Delta\omega$ et d'une moyenne temporelle pour S. Au-dessous de 105°C leurs spectres deviennent assymétriques du type "verre", ce qui s'explique si le mouvement thermique des molécules approche la condition $\tau_c >> 1/\Delta\omega$ et dans ce cas, pour le calcul du paramètre d'ordre une moyenne spatiale est

---

* Nous admettrons dans ce qui suit que $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ a sensiblement la même valeur pour la molécule de soluté et pour le nématique support. En effet, les molécules que nous avons utilisées comme sondes sont semblables aux molécules du support.

préférable à une moyenne temporelle. Cette moyenne demande toutefois, la connaissance de la distribution angulaire des molécules par rapport au champ $\vec{H}$. Sans faire ce calcul, Gelerinter continue à expliquer les spectres R.P.E. comme si la distribution angulaire restait isotrope.

Par contre, Schwerdtfeger et Diehl[17][18], avec la même sonde dans un nématique à la température ambiante, ont placé leur échantillon dans un fort champ électrique de direction variable ; l'apparition de petites raies latérales centrées sur $g_{\parallel}$ est caractéristique d'une distribution spatiale (fig. 4). Cette distribution est prise sous la forme

$$I = \left(\frac{dN}{dH}\right)_{orient.} = \left(\frac{dN}{dH}\right)_{isot.} \times f(\theta)$$

avec $f(\theta) = \exp\left[-(q/_{kT}) \sin^2 \theta\right]$

La mesure de l'intensité des raies parallèles, leur permet d'obtenir une valeur de $q/_{kT} = 2,9 \pm 0,1$.

Par rapport aux radicaux libres, les complexes cuivriques présentent une anisotropie beaucoup plus marquée du facteur de Landé ($\Delta g \sim 0,2$ à $0,3$ au lieu de 0,04 pour $VO^{++}$ [19]), il s'en suit que l'interprétation des cas limites (mouvements lents ou bloqués) en sera facilitée.

Dans ce travail, nous prenons comme sonde un complexe formé à partir d'un acide à longues chaines carbonées - le stéarate de cuivre. Nous vérifierons le modèle précédent de Schwerdtfeger en prenant comme support le cristal liquide M.B.B.A. Puis nous nous proposons d'étudier avec la même sonde un cas intermédiaire où ni l'une, ni l'autre des deux approches (mouvements entièrement bloqués ou entièrement rapides) n'est satisfaisante. Le support choisi est l'anisalazine qui est un cristal liquide dont le domaine d'existence se situe à des températures plus élevées que pour le M.B.B.A. (température de transition 167 et 182°C au lieu de 18 et 40°C). Une analyse en termes de mouvements intramoléculaires rapides d'une part et de mouvements globaux lents des chaines d'autre part, rend très bien compte de la réduction de l'anisotropie du spectre RPE.

Notre étude quantitative complète (tout en ayant été analysée de façon indépendante) le travail qualitatif de Mc Connell[20][21] sur les mouvements moléculaires des composés amphiphiliques marqués par le radical nitroxyde.

## II.D - MOUVEMENTS MOLECULAIRES BLOQUES.

### EXEMPLE DU STEARATE DE CUIVRE DANS LE CRISTAL LIQUIDE M.B.B.A..

Le cristal liquide M.B.B.A. (p méthoxy-benzylidène p, n butylaniline)

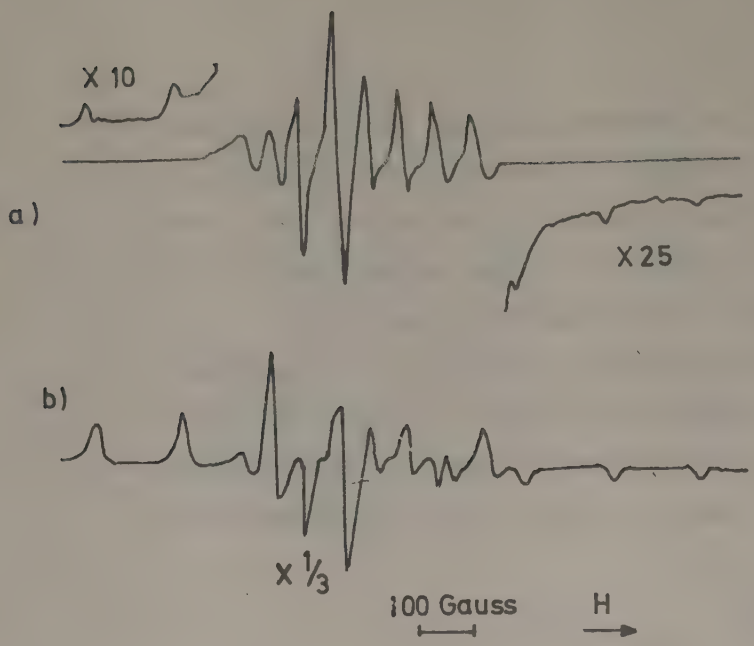



Fig. II. 4

a) Spectre R.P.E. du radical V.A.A.C. dans un nématique à température ambiante. Les petites raies latérales montrent que le spectre doit être interprété à partir d'une distribution spatiale des molécules.

b) Même spectre après application d'un champ électrique transverse de 2 kV/cm. (D'après Diehl et Schwerdtfeger[17]).

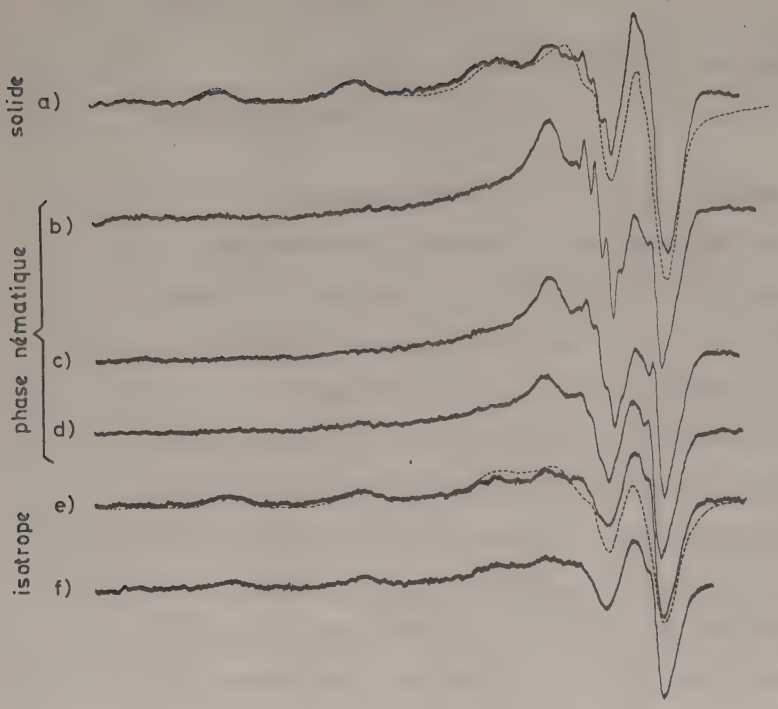



Fig. II. 5

Spectre R.P.E. du stéarate de cuivre dans le cristal liquide M.B.B.A..

a) T = 16°C phase solide.

b) T = 18°C , c) T = 24°C , d) T= 35°C phase nématique.

e) T = 45°C , f) T = 50°C phase isotrope.

On remarque l'existence d'une structure superhyperfine dans la partie perpendiculaire qui correspond à la solvatation sur l'ion $Cu^{++}$ de molécules de M.B.B.A.

En phase liquide isotrope, on retrouve les raies latérales centrées sur $g_{//}$ , ce qui signifie que les mouvements sont lents ($\tau_c >> 1/\Delta\omega$).

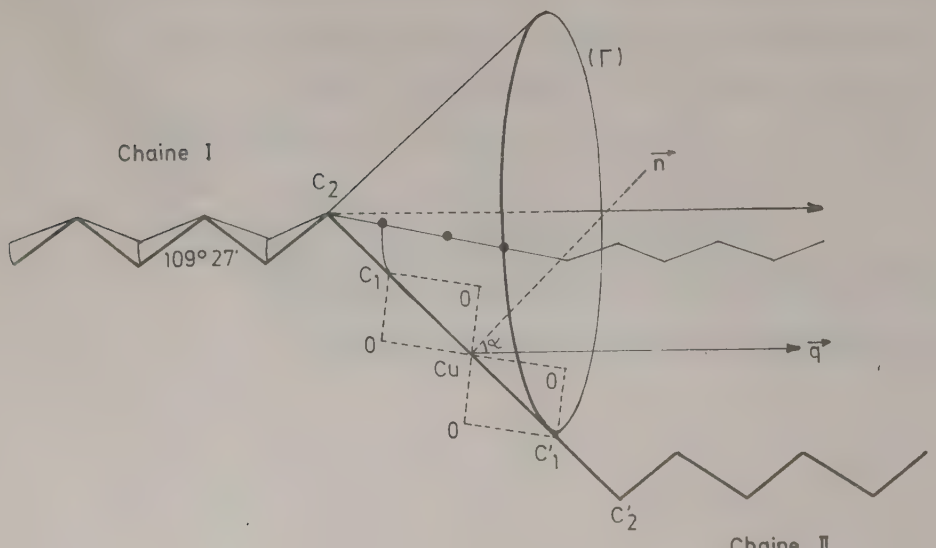



Fig. II. 6

Disposition des chaînes carbonées par rapport au plan Cu $O_4$ dans le cas où les directions moyennes des chaînes sont parallèles.

que nous avons utilisé est le résultat d'une synthèse effectuée par Mr. Liebert*. La coloration orangé clair attestait d'un manque de pureté observable sur les températures de transition 18 et 40°C au lieu de 21 et 41°C pour le produit pur[22].

Il est intéressant dans la mesure où il possède une viscosité moyenne élevée (20 cp à T = 45°C)[22]. La solubilité du stéarate de cuivre y est faible ($\sim 10^{-5}$) mais suffisante pour obtenir un signal R.P.E. d'intensité convenable.

D.1 - Description des spectres R.P.E. (Fig. 5).

En phase solide, le signal est celui d'un spectre de poudre avec des raies latérales en bas champ qui correspondent aux molécules dont l'axe parallèle $\vec{n}$ a la même direction que le champ $\vec{H}$ extérieur. La partie perpendiculaire montre une structure superhyperfine qui correspond à la coordination de l'ion $Cu^{++}$ avec l'atome d'azote de la molécule M.B.B.A. ($CH_3$-O - $C_6H_4$- CH : N - $C_6H_4$ - $C_4H_9$). La résolution est insuffisante pour préciser cette coordination.

En phase nématique (T > 18°), on observe une suppression des raies latérales et une augmentation de l'intensité du signal dans la partie centrale du spectre. Il n'y a pas, toutefois, de déplacement en champ de cette partie, ce qui nous laisse supposer que l'effet du support nématique jouera sur la distribution géométrique des molécules et non sur les paramètres magnétiques. C'est ce que confirment les spectres de la fig.5, si la température augmente, l'ordre diminue, les raies en bas champ réapparaissent et même en phase isotrope (T > 40°) on retrouve le spectre de la phase solide quelque peu modifié par une faible variation thermique des paramètres $\tilde{g}$, $\tilde{a}$ et $\sigma$ .

D.2 - Interprétation - Phase solide et phase liquide isotrope.

On peut exclure l'hypothèse de mouvements de rotation des molécules suffisamment rapides pour moyenner les paramètres et réduire totalement ou en partie l'anisotropie ; ce qui aurait entrainé dans les deux cas un déplacement du spectre vers les bas champs magnétiques lorsqu'on passe d'une phase

---

* Laboratoire de Physique des Solides_Orsay.

solide à une phase liquide isotrope.

Nous sommes typiquement dans le cas où :

$$\tau_c >> \frac{1}{\Delta\omega}$$

En phase solide ou isotrope, le milieu ne présente pas de direction privilégiée et on peut interpréter les spectres à partir de l'Hamiltonien efficace lié au système de coordonnées moléculaires (paragraphe IA.3).

$$\mathcal{H} = \tilde{g}(\theta)\beta \vec{S} \vec{H} + \tilde{a}(\theta) \vec{I} \vec{S} \qquad \text{(II.D.1)}$$

où $\theta$ est l'angle de l'axe parallèle $\vec{n}$ avec le champ $\vec{H}$.

$g(\theta)$ et $a(\theta)$ sont les expressions du facteur de Landé et du tenseur hyperfin obtenues après diagonalisation, en fonction de l'angle $\theta$. (cf formules I.5 et I.6)

$$g^2(\theta) = g_{//}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta$$
$$a^2(\theta)\, g^2(\theta) = a_{//}^2\, g_{//}^2 \cos^2\theta + a_{\perp}^2\, g_{\perp}^2 \sin^2\theta \qquad \text{(II.D.2)}$$

| | $g_{//}$ | $g_{\perp}$ | $a_{//}$ | $a_{\perp}$ |
|---|---|---|---|---|
| T = 16° | 2,216 | 2,050 | 191 | 16 à 20 |
| T = 45° | 2,208 | 2,052 | 186 | - |

D.3 - Interprétation des spectres en phase nématique.

Dans les cas précédents il n'était pas nécessaire de faire des hypothèses particulières sur les distributions géométriques des molécules, il suffisait d'écrire que statistiquement le nombre de molécules dont l'axe $\vec{n}$ fait un angle $\theta$ avec $\vec{H}$ était : $dN = (N/2) \sin\theta d\theta$ .

Dans la phase nématique, le problème est plus complexe dans la mesure où l'axe de symétrie local de l'ion $Cu^{++}$ (axe $\vec{n}$) n'a aucune raison d'être

confondu avec l'axe nématique $\vec{q}$. L'ensemble (centres magnétiques et support) n'a donc pas la symétrie axiale.

Nous ne pouvons donc pas utiliser pour $\vec{n}$ la même fonction de distribution que celle de Schwerdtfeger et Diehl[17][18] pour le radical acetyl acétonate : $VO^{++}$, soit :

$$dN = \frac{N}{2} \sin\theta \exp\left[-\frac{\varsigma}{kT}\sin^2\theta\right] d\theta \qquad \text{(II.D.3)}$$

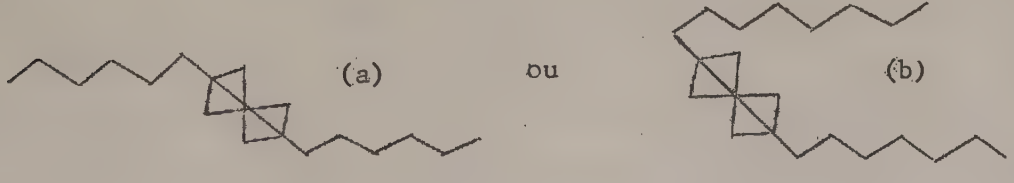
Par contre, pour l'axe directeur $\vec{q}$ de la molécule de stéarate, cette distribution pourra être utilisée.

D.3.a - Distribution géométrique idéale des molécules de stéarate.

Nous avons supposé que les chaînes carbonées, du moins, au voisinage du plan Cu $O_4$ ont tendance à s'aligner avec les molécules du support, soit $\vec{q}$ leur direction commune.

Les deux atomes de carbone les plus proches de $Cu^{++}$ sont hybridés $sp^2$ et par rapport aux liaisons $C_2$ $C_1$ et $C'_2$ $C'_1$ qui sont colinéaires, le plan Cu $O_4$ a une position quelconque et est en principe libre de tourner autour de cet axe.

Suivant la longueur des molécules nématiques, on peut imaginer que les molécules de stéarate auront l'une ou l'autre des deux formes schématiques :




La deuxième forme b est plus satisfaisante au point de vue inertie. Une forme du type a est observée dans les chaînes hydrocarbonées à l'état liquide[27], une forme de type b dans les films de stéarate de cuivre[36]. Ces questions de forme seront rediscutées dans le paragraphe E.3.

Si pour chaque molécule, nous imposons une direction moyenne $\vec{q}$ des chaînes, la figure (6) montre que la position de l'atome de carbone $C'_1$ est

indéterminée sur la base du cône d'ouverture (180° - 109° 27' = 70° 33'), $C_1 C'_1$ est une génératrice de ce cône ($\Gamma$). Le plan médiateur de $C_1 C'_1$ qui contient l'axe $\vec{n}$ ($\vec{n}$ perpendiculaire au plan Cu $O_4$) va envelopper le cône complémentaire ($\Gamma'$) de demi-angle au sommet $\alpha = 54° 44' \sim 55°$. La rotation libre du plan Cu $O_4$ entrainera que dans le plan tangent à ($\Gamma'$) le long de $\vec{c}$, la normale $\vec{n}$ y sera distribuée uniformément.

Posons $(\vec{q},\vec{c}) = \alpha = 55°$

$\beta = (\vec{n}, \vec{c})$ où $\vec{c}$ est la génératrice de contact du plan médiateur de $C_1 C'_1$ avec le cône ($\Gamma'$).

$\psi = (\vec{q}, \vec{n})$

$$\cos \psi = \cos \beta \cos \alpha \qquad \text{(fig.13)}$$

Nous cherchons la fonction $p(\psi)$ qui représente la probabilité qu'à l'axe parallèle $\vec{n}$ de faire un angle $\psi$ avec la direction $\vec{q}$ des chaines.

$$p(\psi) = \frac{dn}{d\psi} = \frac{\sin \psi}{\cos \alpha \sin \beta} \frac{dn}{d\beta} = \frac{\sin \psi}{\cos \alpha \sin \beta} \frac{1}{\pi}$$

soit

$$\boxed{p(\psi) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin \psi}{\sqrt{\cos^2 \alpha - \cos^2 \psi}}} \qquad \text{avec } \cos^2 \alpha = \frac{1}{3} \qquad \text{(II.D.4)}$$

Rappelons que cette distribution idéale suppose d'une part une rigidité des chaines au voisinage du plan Cu $O_4$ et la possiblité de définir une direction $\vec{q}$ et d'autre part, qu'aucun empêchement stérique ne limite les mouvements de rotation.

D.3.b - Principe général d'une reconstitution théorique dans le cas statique.

Nous connaissons bien la distribution de $\vec{n}$ par rapport à $\vec{q}$ (expression II.D.4) et la distribution de $\vec{q}$ par rapport à $\vec{H}$ (expression II.D.3), mais nous ne pouvons pas en déduire simplement la distribution de $\vec{n}$ par rapport à $\vec{H}$.

L'utilisation de l'Hamiltonien effectif (II.D.1) lié au système local x, y, z de Cu $O_4$ où l'axe parallèle est porté par $\vec{n}$ est donc impossible.

Nous devons nous placer dans le système d'axes x' y' z' où l'axe z' sera porté par l'axe moléculaire $\vec{q}$, de telle manière que l'on puisse faire intervenir la fonction de distribution de $\vec{q}$ par rapport à $\vec{H}$ (II.D.3).

L'Hamiltonien sera alors une fonction de $\Theta$, $\Phi$, $\chi$, $\beta$ où :

$\Theta$, $\Phi$ sont les angles polaires de $\vec{q}$ dans un système d'axes lié à $\vec{H}$

$\beta$ angle de la rotation du plan Cu $O_4$

$\chi$ angle de la distribution sur le cône ($\Gamma'$).

Dans le cas statique, pour chaque ensemble $\chi$, $\beta$, $\Theta$, $\Phi$, on doit diagonaliser l'Hamiltonien ; les champs de résonance sont alors calculés avec les intensités correspondantes. A chaque transition, on doit associer une largeur de raie et l'intensité réelle en un point $H_a$ sera la somme de toutes les contributions possibles compte tenu du facteur de pondération $\sin\Theta \exp(-\frac{q}{kT}\sin^2\Theta)$

On comprendra aisément que nous n'avons pas voulu entreprendre la programmation de ce calcul général, dont le seul intérêt est de fournir le paramètre $\frac{q}{kT}$ qui permet ensuite d'évaluer le paramètre d'ordre S.

Qualitativement, on peut regarder à quoi aboutirait une telle reconstitution, nous allons donc considérer le cas idéal où S = 1 ce qui signifie que $\vec{q}$ et $\vec{H}$ sont alignés. Nous connaissons alors la fonction de distribution des molécules dont l'angle $(\vec{n}, \vec{H}) = \theta$ est donné, c'est l'expression (II.D.4) :

$$p(\theta) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin\theta \, d\theta}{\sqrt{\cos^2\alpha - \cos^2\theta}}$$

Sans modifier la partie perpendiculaire ($\theta = \frac{\pi}{2}$), cette distribution va privilégier l'orientation $\theta = \alpha$ . Le spectre reconstitué à l'ordinateur montre effectivement bien une partie latérale centrée à $g(\alpha)$ et composée de raies équidistantes de $a(\alpha)$ (fig. 7.a).

Il est raisonnable de penser que si S < 1, cette structure latérale n'a aucune raison de disparaitre complètement ; or elle n'apparaît pas sur les spectres expérimentaux du stéarate de cuivre dans le M B B A nématique. Ceci suggère que la distribution des axes des molécules de stéarate diffère de la distribution la plus générale que nous venons d'envisager.

---

ne pas confondre dans le texte $\theta = (\vec{n}, \vec{H})$ avec $\Theta = (\vec{q}, \vec{H})$

D. 3. c - Interprétation en phase nématique.

Nous pensons que la suppression de la partie parallèle et sa réapparition aux mêmes valeurs du champ lorsque l'ordre diminue, impose que le plan Cu $O_4$ contienne l'axe $\vec{q}$ (pour S = 1, ceci entraîne que $\vec{n}$ est perpendiculaire à l'axe nématique). La raison serait purement d'ordre stérique : si des molécules de M.B.B.A. sont solvatées au stéarate de cuivre au niveau de l'ion $Cu^{++}$ par l'intermédiaire de liaisons N → Cu, la distance entre le plan Cu $O_4$ et le plan de ces molécules coordinées doit être de l'ordre de 2 Å comme pour toutes les liaisons Cu-coordinat. Ces molécules du support étant parallèles aux chaînes carbonées, on comprend que les rotations précédemment décrites comme possibles sont géométriquement bloquées. La molécule de stéarate a alors la forme développée de la fig. (8).

Remarquons que les rotations d'ensemble ne sont pas interdites, mais vu la grande viscosité du M.B.B.A., la R.P.E. n'y sera pas sensible.

Appelons O x'y'z'le nouveau système d'axes où Oz'est la direction $\vec{q}$ Ox'confondu avec Oz et Oy'la perpendiculaire à Oz'dans le plan Cu $O_4$. $\Theta'$ et $\Phi'$ sont les angles qui repèrent le champ $\vec{H}$.($\Theta'=\Theta$).

Les valeurs efficaces des paramètres sont après diagonalisation de l'Hamiltonien lié au système de la molécule Ox'y'z'.

$$g^2(\Theta',\Phi') = \left[g_\perp^2 \cos^2\Theta' + g_{/\!/}^2 \sin^2\Theta'\cos^2\Phi' + g_\perp^2 \sin^2\Theta'\sin^2\Phi'\right]$$

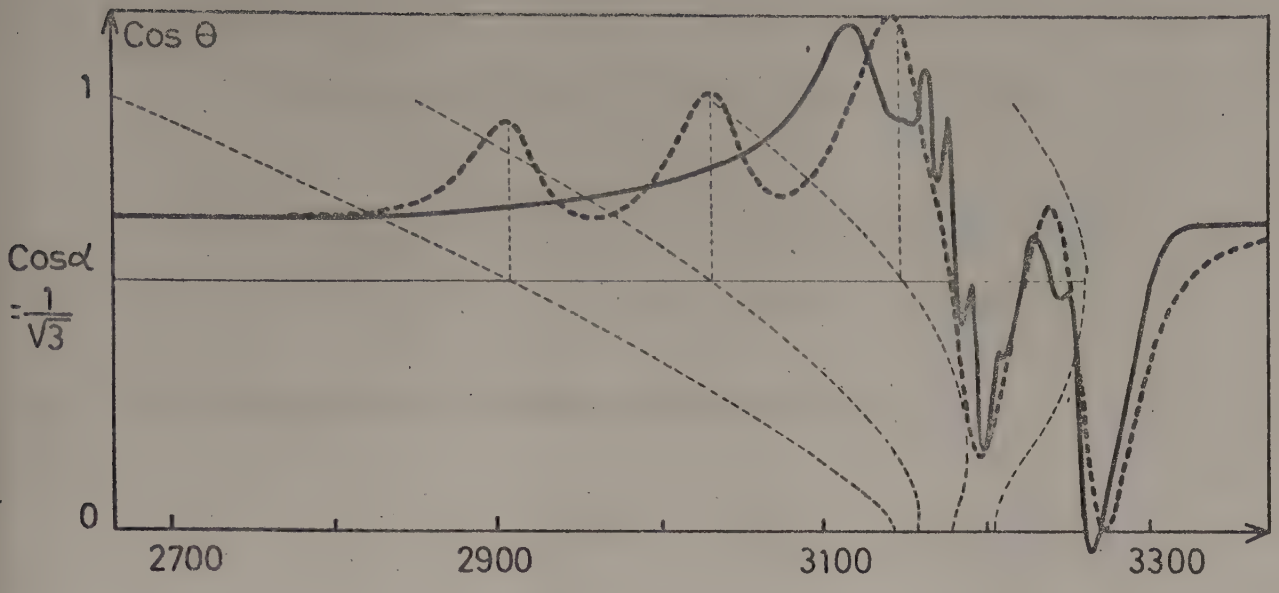
$$a^2(\Theta',\Phi')\, g^2(\Theta',\Phi') = \left[a_\perp^2 g_\perp^2 \cos^2\Theta' + a_{/\!/}^2 g_{/\!/}^2 \sin^2\Theta'\cos^2\Phi' + a_\perp^2 g_\perp^2 \sin^2\Theta'\sin^2\Phi'\right]$$

L'intensité au point courant $H_a$ est l'intégrale double (définie au paragraphe I B) sur l'espace $\Theta'$ et $\Phi'$, en prenant la distribution :

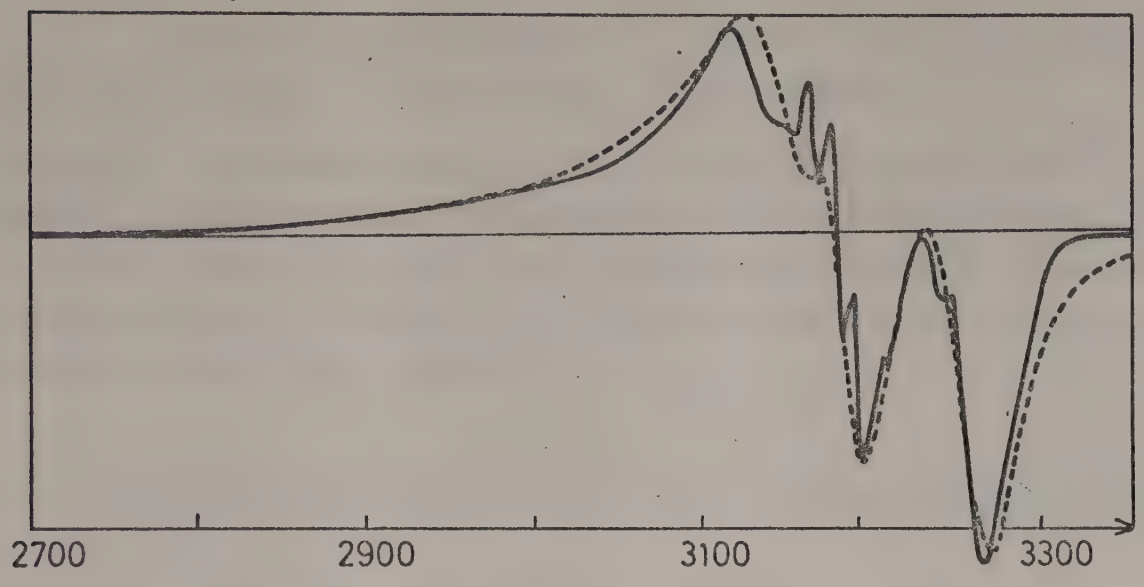
$$\frac{d^2N}{N} = \frac{1}{4\pi} \sin\Theta' \exp\left[-\frac{q}{kT}\sin^2\Theta'\right] d\Theta'\, d\Phi'$$

Notre reconstitution fig. (7.b) est très satisfaisante, il n'y a toutefois pas un accord parfait sur la position du maximum de l'intensité ; ce qui peut signifier l'existence d'un petit angle entre le directeur $\vec{q}$ et le plan Cu $O_4$

L'évaluation du coefficient $\gamma = \frac{q}{kT}$ a été faite sans utiliser le procédé de minimisation qui pour une intégrale double réclame trop de temps de calcul.




a)




b)

Fig. II.7

Spectre R.P.E.(___)du stéarate de cuivre dans le M.B.B.A. (T = 18°C phase nématique.

a) Essai de reconstitution (---) avec un ordre total S = 1. On privilégie la direction cos α = $1/\sqrt{3}$ . Les courbes en pointillé léger représent les courbes de champ : cos $^{2}\theta$ = f(H).

b) Essai de reconstitution (---) avec un ordre partiel S = 0,57 et en supposant que la direction des chaînes $\vec{q}$ et le carré Cu $O_4$ sont coplanaires.

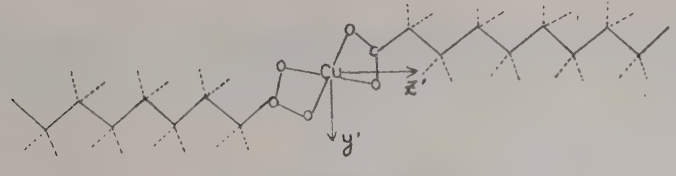



Fig. II.8

Forme développée de la molécule de stéarate si la direction $\vec{q}$ et Cu $O_4$ sont coplanaires.

Le paramètre d'ordre $S_{z',z''}$ sera la moyenne suivante :

$$S_{z',z''} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2}(3\cos^2\theta' - 1)\ \exp(-\gamma \sin^2\theta')\sin\theta' d\theta'}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp(-\gamma \sin^2\theta')\sin\theta' d\theta'}$$

Nous avons obtenu les valeurs suivantes pour $S_{z',z''}$ :

| | | |
|---|---|---|
| T = 18°c | $\gamma$ = 4,1 | S = 0,56 |
| T = 20° | $\gamma$ = 3,8 | S = 0,52 |
| T = 24° | $\gamma$ = 3,7 | S = 0,50 |
| T = 35° | $\gamma$ = 3,4 | S = 0,45 |

Les valeurs de $\gamma$ conduisent à $q \sim 0{,}09$ à 0,1 eV ce qui est très comparable à la valeur $q \sim 0{,}078$ eV obtenue par Schwerdtfeger[17].

Remarque : L'hypothèse simplificatrice qui consiste à choisir $\vec{q}$ et Cu $O_4$ coplanaires ne modifie en rien l'interprétation en phase solide ou liquide isotrope. L'ion $Cu^{++}$ n'est alors sensible qu'à son environnement direct, c'est-à-dire champ cristallin et covalence qui n'ont aucune raison de dépendre de la position géométrique des chaînes carbonées.

## II.E - CAS INTERMEDIAIRE : R.P.E. DU STEARATE DE CUIVRE DANS L'ANISALAZINE.

### E.1 - Introduction - Présentation du Problème.

Cette étude correspond à notre travail initial dans ce domaine[23], le choix des complexes d'acides saturés était dû à la possibilité de faire varier la longueur des chaînes. Le choix du support s'était porté sur l'anisalazine : $CH_3 - O\ C_6H_4CH : N\ N : CH\ C_6\ H_4 - O - CH_3$. Les chaines ont une longueur voisine de celles de chacune des deux chaines carbonées du stéarate et les températures de transition (168° et 181°C) ne sont pas trop éloignées du point de fusion du stéarate (126°). Comme précédemment, nous avons étudié l'évolution du spectre de RPE du soluté en fonction des différentes phases du solvant.

On constate qu'en phase liquide, les spectres ne peuvent pas être

interprétés, comme dans un liquide classique, en supposant une moyenne brownienne des paramètres de l'Hamiltonien de spin et ceci pour deux raisons:

- d'une part l'écart important entre les valeurs isotropes et les valeurs observées.

$$g_{exp} = \frac{g_{//} + 2\, g_{\perp}}{3} \simeq 0{,}013 \qquad \sim 20 \text{ Gauss}$$

$$a_{exp} = \frac{a_{//} + 2\, a_{\perp}}{3} = 13 \text{ Gauss}$$

- d'autre part, la forme des raies et leur dissymétrie.

D'un autre côté, l'hypothèse de mouvement bloqués ou lents ($\tau_c >> \hbar/\Delta E_d^a$) est encore moins satisfaisante : il n'y a aucune similitude entre les spectres en phase solide et en phase liquide isotrope (à l'inverse de ce qui se passait pour le même complexe dans le M.B.B.A).

Nous nous sommes attachés à montrer, que aussi bien en phase liquide qu'en phase solide, les spectres pouvaient s'interpréter comme étant dûs à des molécules d'orientation fixe dans l'espace mais caractérisés par des paramètres efficaces variables d'une phase à l'autre. Le passage solide - liquide entraînant :

1 - Une réduction des paramètres d'anisotropie que nous attribuons à des mouvements intramoléculaires rapides apparaissent en phase liquide.

2 - Dans la phase nématique une anisotropie de la distribution des orientations moyennes des molécules par suite de l'effet d'alignement du champ magnétique. Effet tout à fait analogue au cas précédent du stéarate dans le M.B.B.A., la seule différence provient de la viscosité moins grande 2 cp à 182°C [24] et de l'absence de coordination des molécules du solvant sur l'ion $Cu^{++}$, qui donnent à la molécule la possibilité d'effectuer des mouvements de rotation sensibles autour de la direction des chaines. Nous conservons en phase liquide l'hypothèse de fixité, pendant le temps d'observation expérimental, des directions des chaines carbonées des complexes ; ce qui n'est pas surprenant si l'on tient compte de leur longueur et de leurs interactions avec les molécules de nématique environnantes : on sait en effet que ces composés sont caractérisés même dans la phase isotrope par un ordre à courte distance assez persistant [25] [26].

Dans cette étude, nous proposons donc essentiellement de démontrer l'existence en phase liquide de mouvements intramoléculaires mentionnés ci-dessus et de discuter un modèle simple pour ces mouvements. On tirera des spectres en phase nématique, une valeur du paramètre d'ordre sans rechercher sa

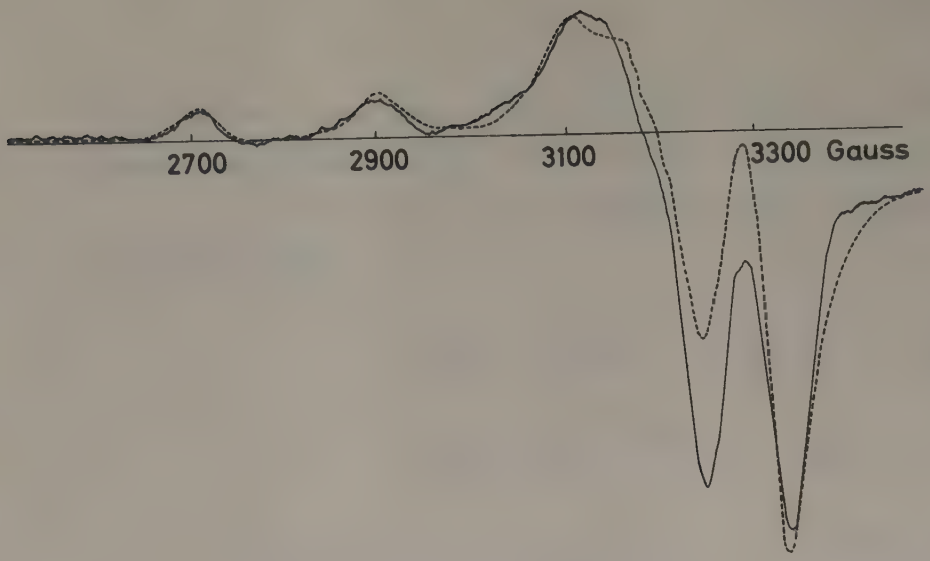



Fig. II. 9

Spectre R.P.E. en phase solide (T = 145°C) du stéarate de cuivre dans l'anisalazine. Le spectre reconstitué est en pointillé.

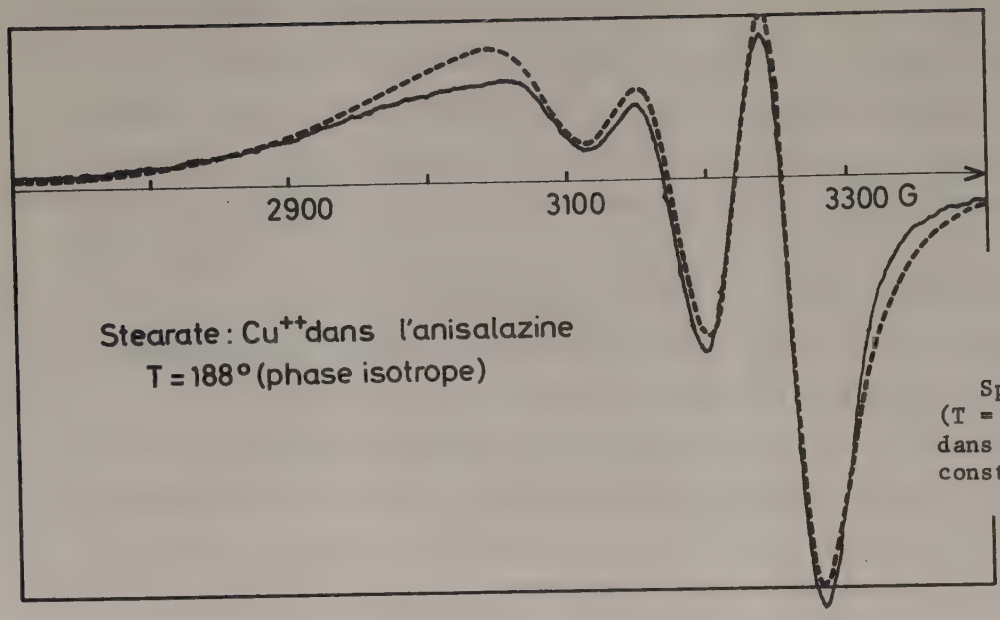



Fig. II. 10

Spectre R.P.E. en phase isotrope (T = 188°C) du stéarate de cuivre dans l'anisalazine. Le spectre reconstitué est en pointillé.

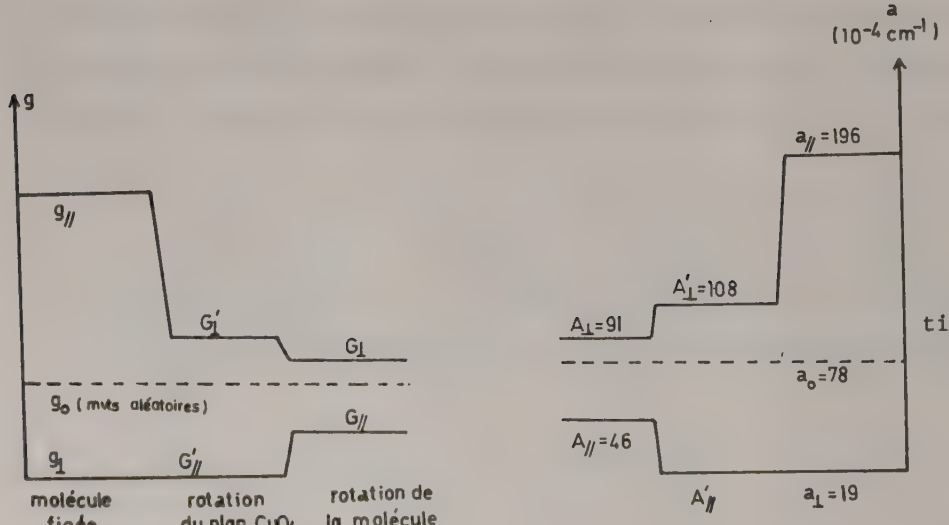



Fig. II. 11

Réduction de l'anisotropie en fo tion des mouvements moléculaires.

variation en fonction de la température.

E.2 - Résonance dans la phase solide ($T < 168°C$)

On obtient (Fig. 9 ) le spectre classique qui nous permet de vérifier une bonne dispersion des molécules de stéarate.

On constate d'une part l'absence de structure super-hyperfine et d'autre part une variation des paramètres magnétiques par rapport à ceux du même complexe dans le M.B.B.A..

| $g_{//}$ | $g_{\perp}$ | $a_{//}$ | |
|---|---|---|---|
| 2,194 | 2,043 | 196 | anisalazine |
| 2,216 | 2,050 | 191 | M. B. B. A. |

Qualitativement, ces variations peuvent correspondre aux variations de champ cristallin lorsque l'ion $Cu^{++}$ passe d'un site octaèdre allongé (M.B.B.A.) à un site carré plan (anisalazine).

L'absence de structure hyperfine confirme également que les molécules du solvant ne viennent pas se coordonner à l'ion $Cu^{++}$ par l'intermédiaire du pont diazoïque.

E.3 - Résonance dans la phase liquide isotrope ($T > 181°C$)

Le spectre R.P.E. (fig. 10) peut s'interpréter de la même façon que dans un verre, en faisant appel à un Hamiltonien effectif $\mathcal{H}$ qui possède encore la symétrie axiale par rapport à un certain axe moléculaire $\vec{q}$.

$$\mathcal{H} = \vec{S}\,\tilde{G}\,\vec{H} + \vec{S}\,\tilde{A}\,\vec{I} \qquad \text{(II.E.1)} \quad .$$

Les valeurs principales des tenseurs $\tilde{G}$ et $\tilde{A}$ figurent dans le paragraphe e ; comme nous l'avons déjà fait remarquer elles diffèrent appréciablement à la fois des valeurs mesurées en phase solide et de leurs moyennes arithmétiques.

Dans ce qui suit nous allons essayer d'interpréter ces résultats à l'aide d'un modèle. Il s'agit de relier d'une manière quantitative le nouvel axe $\vec{q}$ de symétrie à l'ancien système d'axes x y z de la molécule, ainsi que les nouveaux tenseurs $\tilde{G}$ et $\tilde{A}$ aux anciens $\tilde{g}$ et $\tilde{a}$.

Si nous supposons que la modification du spectre est due à l'existence de mouvements intramoléculaures rapides, ceux-ci doivent être tels que l'anisotropie mesurée soit réduite ($\Delta G = -\frac{\Delta g}{4}$) et les temps de corrélation correspondants soient petits comparés à :

$$(h/\Delta g \beta\, H) \text{ et } (\hbar/\Delta a) \quad \text{soit} \quad \tau < 2.10^{-10} \text{ sec.}$$

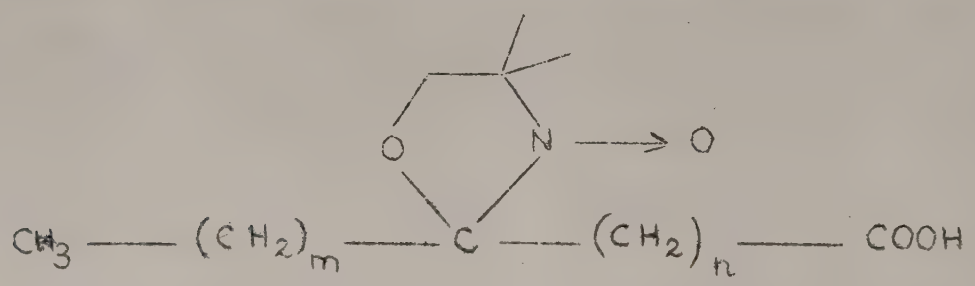
a) Analyse qualitative.

Nous avons vu lors de l'étude du stéarate dans le M.B.B.A. que le plan Cu $O_4$ pouvait, en principe, librement tourner autour des liaisons C - C adjacentes. L'effet de cette rotation permet à l'ion $Cu^{++}$ d'être décrit pat des tenseurs effectifs $\overset{\gamma}{G}'$ et $\overset{\gamma}{A}'$ dont les valeurs principales sont les suivantes :

$$\left| \begin{array}{l} G'_{/\!/} = g_\perp \\ G'_\perp = \dfrac{g_{/\!/} + g_\perp}{2} \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{l} A'_{/\!/} = a_\perp \\ A'_\perp = \dfrac{a_{/\!/} + a_\perp}{2} \end{array} \right| \qquad \text{(II.E.2)}$$

(la justification de ces compositions peut être vue en faisant $\alpha = \frac{\pi}{2}$ dans les formules II.E.9).

La réduction de l'anisotropie (Fig. 11) est insuffisante ($\Delta G' = -\frac{\Delta g}{2}$ et $\Delta A' = -\frac{a}{2}$ ) et nous supposons donc un mouvement supplémentaire, similaire à celui reporté par Hubbell et Mc Connell[22][23] pour les marqueurs de spin amphiphiliques, qui est le mouvement de rotation de la chaîne le long de son axe.




Dans un tel mouvement d'axe $\vec{q}$ non colinéaire à $C_2\, C'_2$ les tenseurs $\overset{\gamma}{G}$ et $\overset{\gamma}{A}$ s'expriment en fonction de $\overset{\gamma}{G}'$ et $\overset{\gamma}{A}'$ par :

$$\begin{aligned} G_{/\!/} &= \overline{a_1^2}\, G'_\perp + \overline{b^2}\, G'_\perp + \overline{c^2}\, G'_{/\!/} = G'_\perp + \overline{c^2}(G'_{/\!/} - G'_\perp) \\ G_\perp &= \frac{1-\overline{a^2}}{2} G'_\perp + \frac{1-\overline{b^2}}{2} G'_\perp + \frac{1-\overline{c^2}}{2} G'_{/\!/} = G'_\perp + \frac{1-\overline{c^2}}{2} (G'_{/\!/} - G'_\perp) \end{aligned} \qquad \text{(II.E.3)}$$

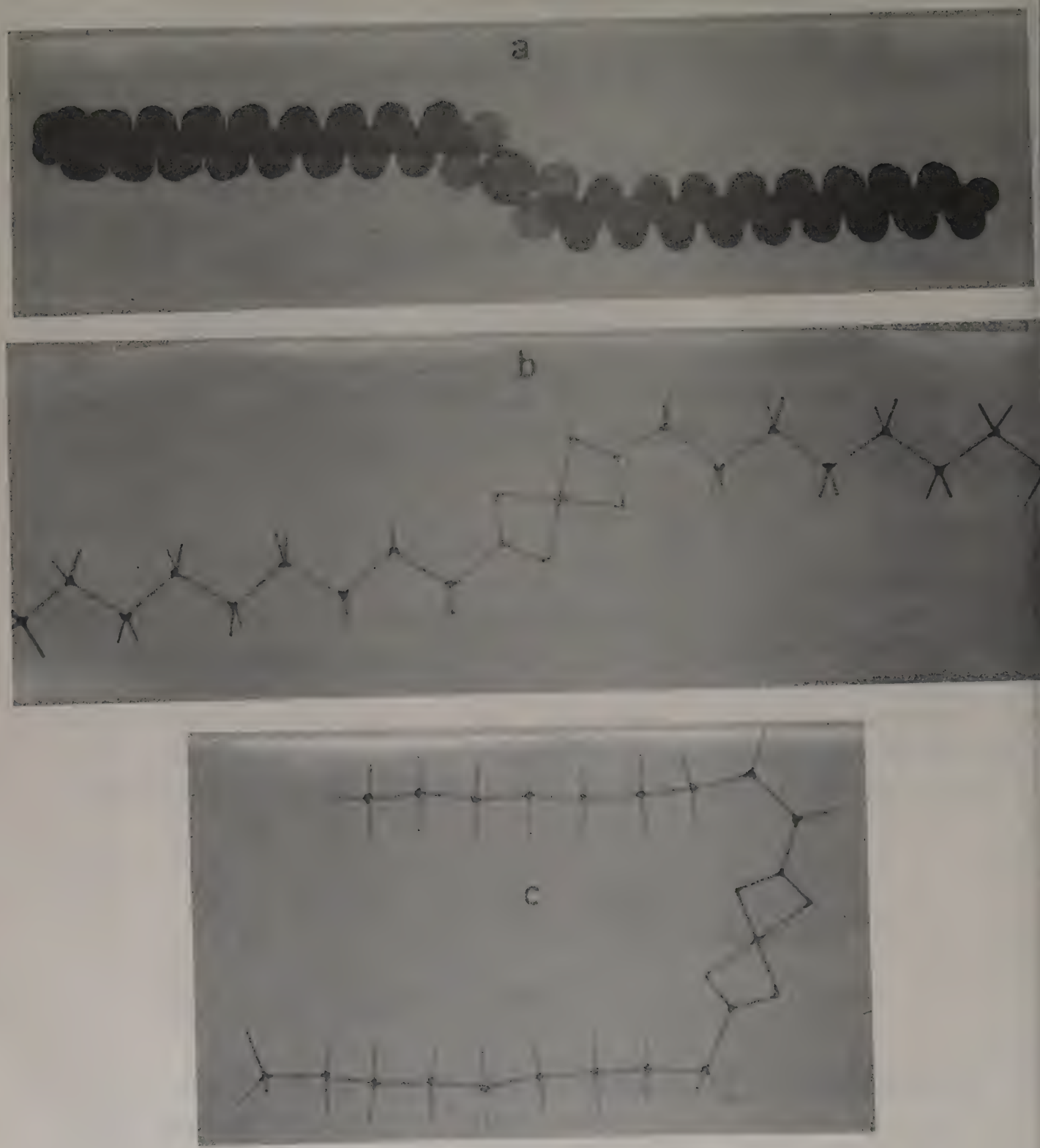



Fig. II. 13

Modèles moléculaires (à l'échelle) du complexe stéarate de cuivre :

a) et b) les chaines carbonées sont de part et d'autre du plan Cu $O_4$.

c) les chaines carbonées sont du même côté du plan Cu $O_4$.

où $\overline{a^2}$, $\overline{b^2}$, $\overline{c^2}$ sont les moyennes des cosinus directeurs de $\vec{q}$.

Nous trouvons pour la déviation angulaire moyenne Arcos $(\overline{c})$, un angle de 35° (∓ 1°) par rapport à $C_2C_2'$. Or cette valeur de 35° est exactement l'angle que fait la direction de la chaîne carbonée, si elle est rigide, avec le plan Cu $O_4$ ; nous pouvons conclure que l'axe de rotation $\vec{q}$ est bien la direction moyenne des chaînes comme Hubbell et Mc Connell l'avaient supposé.

Pour récapituler, le spectre observé dans la phase liquide isotrope est le même que celui d'un verre, mais avec réduction des paramètres effectifs $\tilde{A}$ et $\tilde{G}$ des molécules sous l'effet de deux mouvements intramoléculaires rapides et indépendants que nous supposons être

- d'une part une rotation du plan Cu $O_4$ autour de la direction $C_2C'_2$
- d'autre part une rotation de la direction $C_2C'_2$ sur un cône d'axe $\vec{q}$, direction moyenne des chaînes carbonées de stéarate qui est supposée fixe pendant le temps d'observation (Fig. 6).

Si la première rotation a un caractère évident, la deuxième est plus difficile à imaginer. Le support qui est une molécule longue et plane a certes tendance à aligner les chaînes carbonées soit de part et d'autre du plan Cu $O_4$ soit du même côté et on peut penser que dans ce milieu les molécules de stéarate se comportent comme des cylindres. A ce sujet on peut citer quelques lignes du livre de Kavanau sur les conformations des chaînes hydrocarbonées à l'état liquide concentré [ref 27 p. 79]

" The currently best way of describing the condition of hydrocarbon chains in the liquid state might be to draw an analogy of cut cooked spaghetti. Locally, nearest neighbour chains must be parallel to one another ... Individual chains can under go hindered rotations as a whole as well as hindered internal rotations".

Si l'on admet que dans le cristal liquide, on retrouve des conditions analogues à celles-là (molécules en forme de bâtonnets), on peut alors définir une direction moyenne $\vec{q}$ des chaînes (du moins près de la partie rigide Cu $O_4$), tout en laissant aux extrémités la possibilité d'effectuer des mouvements quelconques (comme le suggère la variation de $\tau_c$ en fonction du nombre d'atomes de la chaîne - paragraphe II B).

Bien entendu, ces rotations autour de la direction $\vec{q}$, dont il est

question sont des rotations incohérentes et correspondent en fait à la superposition des effets des mouvements aléatoires successifs.

Il est probable que ces rotations sont favorisées si les chaînes sont du même côté du plan Cu $O_4$, le caractère cylindrique de la molécule est alors plus évident (Fig. 12).

Ayant ainsi précisé et discuté notre modèle, nous allons approfondir l'analyse quantitative et rechercher les expressions générales des tenseurs $\overset{\sim}{G}$ et $\overset{\sim}{A}$ (paragraphe b) ainsi que des largeurs de raies (paragraphe c). La comparaison avec l'expérience sera faite au paragraphe d.

b) Transformation de l'Hamiltonien de spin de la molécule de stéarate.

Nous recherchons l'écriture de l'Hamiltonien dans le système du laboratoire OXYZ où OZ représente la direction du champ extérieur et pour un système magnétique dont l'axe n'est plus $\vec{n}$ mais le directeur $\vec{q}$.

Nous partons de l'Hamiltonien (II.A.1) où $\theta$ et $\phi$ sont les angles qui fixent l'orientation de $\vec{n}$ dans ce système OXYZ.

$$\mathcal{H} = \beta H(g_{//} \cos^2\theta + g_{\perp} \sin^2\theta)\, S_Z + (a_{//} \cos^2\theta + a_{\perp} \sin^2\theta)\, I_Z S_Z + \ldots \qquad \text{(II.E.4)}$$

Les cosinus directeurs de $\vec{n}$ dans XYZ sont simplement :

$$\begin{cases} n_X = \sin\theta \cos\phi \\ n_Y = \sin\theta \sin\phi \\ n_Z = \cos\theta \end{cases} \qquad \text{(II.E.5)}$$

Les cosinus directeurs de $\vec{n}$ dans (x' y' z') où z' est porté par $\vec{q}$ sont (Fig.13)

$$\begin{cases} n_{x'} = -\sin\beta' \sin\alpha \\ n_{y'} = \cos\beta' \\ n_{z'} = \sin\beta' \cos\alpha \end{cases} \qquad \text{(II.E.6)}$$

$\beta'$ varie de 0 à $2\pi$, c'est l'angle de la rotation libre du plan Cu $O_4$ autour de $C_2C_1$. $\alpha$ est le $\frac{1}{2}$ angle au sommet du cône ($\Gamma'$) : $\alpha \simeq 55°$. Enfin, la rotation de la génératrice de contact $\vec{c}$ sur le cône ($\Gamma'$) est décrite par l'angle $\chi$ de sa projection Ox' sur le plan perpendiculaire à $\vec{q}$ avec l'axe Ot (Fig. 14).

Fig. II. 13

Définition de la normale $\vec{n}$ au
n Cu $O_4$ dans le plan tangent au
e (Γ') complémentaire du cône (Γ).

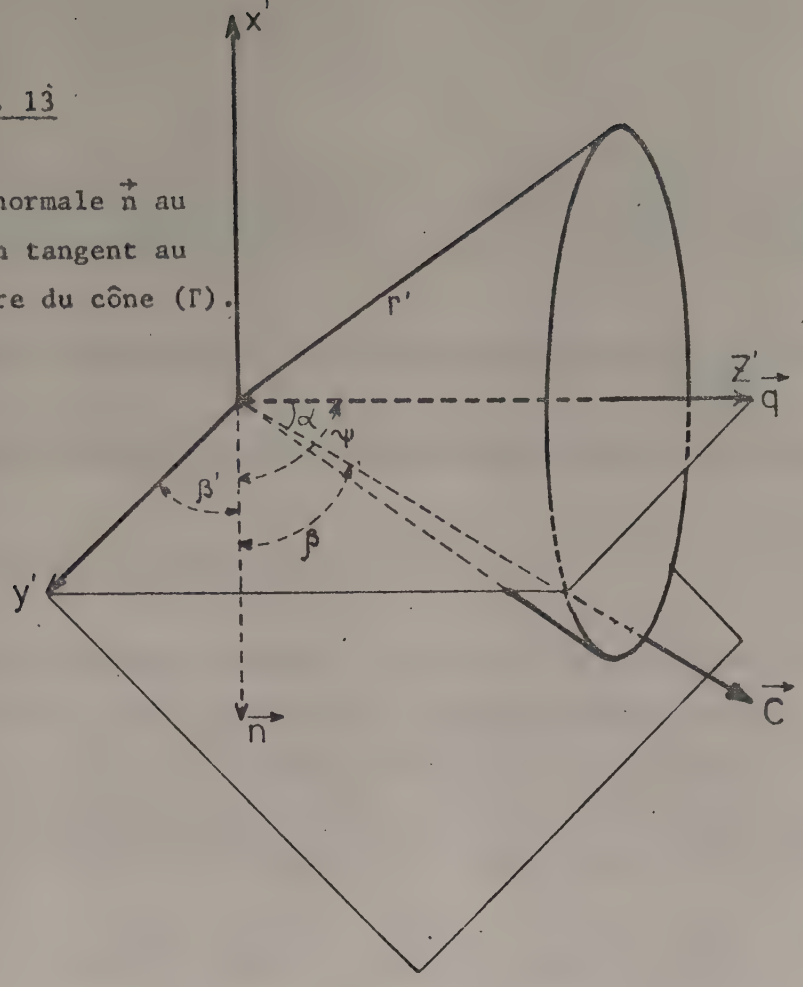
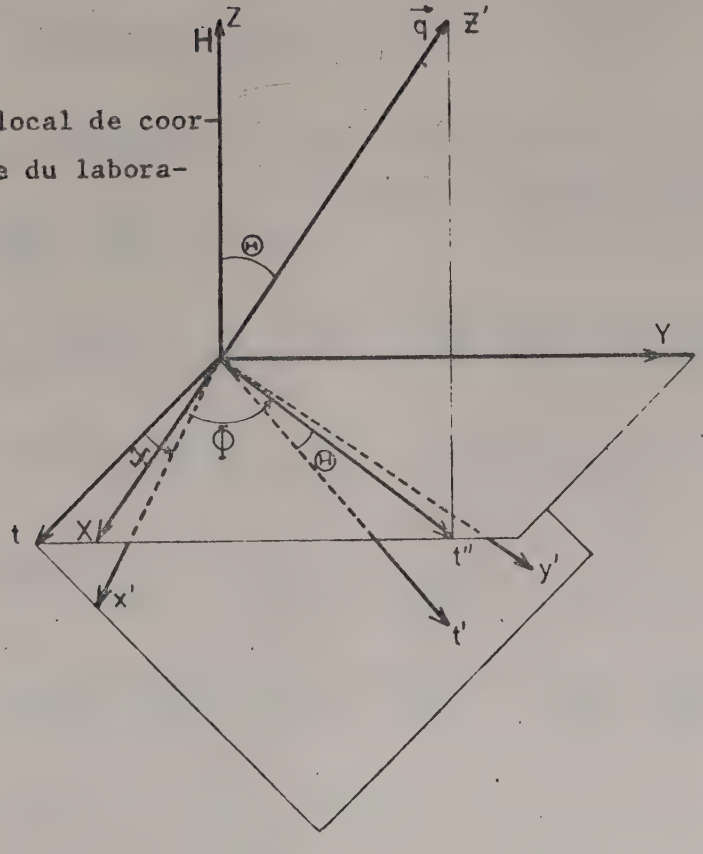



Fig. II. 14

Passage du système local de coor-
nnées x' y' z' au système du labora-
.re X Y Z.




ot trace du plan XOY avec le plan normal à $\vec{q}$.

ot' ligne de plus grande pente du plan normal à $\vec{q}$.

ot" projection de $\vec{q}$ sur XOY

$\Theta = (OZ, OZ')$, $\Phi = (\vec{OX}, \vec{Ot''})$

$\alpha = (\vec{Ot}, \vec{Ox'})$ repère l'axe Ox' lors de la rotation du plan x'oy'

Le passage du système x', y', z' au système XYZ s'effectue par les transformations suivantes pour tout opérateur vectoriel $\vec{n}$ (Fig.14)

$$n_X=(\cos\chi\sin\Phi+\sin\chi\cos\Theta\cos\Phi)n_{x'}+(-\sin\chi\sin\Phi+\cos\chi\cos\Theta\cos\Phi)n_{y'}+(\sin\Theta\cos\Phi)n_{z'}$$

$$n_Y=(-\cos\chi\cos\Phi+\sin\chi\cos\Theta\sin\Phi)n_{x'}+(\sin\chi\cos\Phi+\cos\chi\cos\Theta\sin\Phi)n_{y'}+(\sin\Theta\sin\Phi)n_{z'} \qquad \text{(II.E.7)}$$

$$n_Z=(-\sin\chi\sin\Theta)n_{x'}+(-\cos\chi\sin\Theta)n_{y'}+\cos\Theta\, n_{z'}$$

Les relations combinées (II.E.6) et (II.E.7) sont reportées dans l'Hamiltonien (II.E.4) et l'on obtient l'Hamiltonien $\mathcal{H}(\Theta,\Phi,\chi,\beta')$ dont nous avons parlé lors de l'étude de ce même complexe dans le M.B.B.A.

Nous simplifions considérablement son expression, si nous supposons que les rotations caractérisées par les angles $\chi$ et $\beta'$ sont rapides :

$$\overline{\sin^2\chi} = \overline{\cos^2\chi} = \overline{\sin^2\beta'} = \overline{\cos^2\beta'} = \frac{1}{2}$$

$$\overline{\sin\chi\cos\chi} = \overline{\sin\beta'\cos\beta'} = 0$$

on obtient alors un Hamiltonien effectif en fonction des angles polaires $\Theta$ $\Phi$ de $\vec{q}$ dans un système d'axes lié à $\vec{H}$.

$$\mathcal{H}_e = \overline{\mathcal{H}(\Theta,\Phi)}$$

$$\mathcal{H}_e=\beta H\{\cos^2\Theta(g_\perp+\frac{g_{/\!/}-g_\perp}{2}\cos^2\alpha)+\sin^2\Theta\left[g_\perp+\frac{g_{/\!/}-g_\perp}{2}(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sin^2\alpha)\right]\}S_Z$$

$$+\cos^2\Theta(a_\perp+\frac{a_{/\!/}-a_\perp}{2}\cos^2\alpha)+\sin^2\Theta\left[a_\perp+\frac{a_{/\!/}-a_\perp}{2}(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sin^2\alpha)\right]\}I_ZS_Z$$

$$+\frac{\Delta a}{2}(\frac{3\cos^2\alpha-1}{2})(S_ZI_X\cos\Phi+S_ZI_Y\sin\Phi)\sin\Theta\cos\Theta \qquad \text{(II.E.8)}$$

$$+\frac{1}{2}(\Delta g\,\beta H+\Delta a I_Z)(\frac{3\cos^2\alpha-2}{2})(S^+e^{-i\Phi}+S^-e^{+i\Phi})\sin\Theta\cos\Theta+\ldots\ldots$$

ou

$$\mathcal{H}_e = \beta H \left[ G_{//} \cos^2\theta + G_{\perp} \sin^2\theta \right] S_Z + \left[ A_{//} \cos^2\theta + A_{\perp} \sin^2\theta \right] I_Z S_Z$$

$$+ \frac{\Delta A}{2} \sin\theta \cos\theta \left[ I^+ e^{-i\Phi} + I^- e^{+i\Phi} \right] S_Z$$

$$+ \frac{1}{2} \left( \Delta G \beta H + \Delta A \, I_Z \right) \left[ S^+ e^{-i\Phi} + S^- e^{+i\Phi} \right] \sin\theta \cos\theta + \ldots\ldots$$

$\mathcal{H}_e$ a la même forme que l'Hamiltonien (II.E.4), il s'interprète comme l'Hamiltonien d'un système paramagnétique <u>axial le long de $\vec{q}$</u> avec les valeurs principales suivantes pour les tenseurs effectifs :

$$G_{//} = g_{\perp} + \frac{g_{//} - g_{\perp}}{2} \cos^2\alpha$$

$$G_{\perp} = g_{\perp} + \frac{g_{//} - g_{\perp}}{2} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin^2\alpha \right) \qquad \text{(II.E.9)}$$

$$\Delta G = \frac{\Delta g}{4} \left( 3\cos^2\alpha - 2 \right)$$

et des formules analogues pour $\overset{\leftrightarrow}{A}$ :

$$A_{//} = a_{\perp} + \frac{a_{//} - a_{\perp}}{2} \cos^2\alpha$$

$$A_{\perp} = a_{\perp} + \frac{a_{//} - a_{\perp}}{2} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin^2\alpha \right)$$

Nous avons déjà dit au paragraphe 3.a que les valeurs expérimentales de $\overset{\leftrightarrow}{G}$, $\overset{\leftrightarrow}{A}$ s'interprétaient bien en prenant $\alpha \approx 55°$ ou encore $\cos^2\alpha = \frac{1}{3}$ .

Remarquons que la trace des tenseurs est bien conservée

$$g_o = \frac{G_{//} + 2G_{\perp}}{3} = \frac{g_{//} + 2g_{\perp}}{3}$$

$$a_o = \frac{A_{//} + 2A_{\perp}}{3} = \frac{a_{//} + 2a_{\perp}}{3}$$

c) <u>Largeur des raies</u>.

Comme nous l'avons vu au paragraphe (II.A), les largeurs des raies de résonance comprennent deux parties :

- Une partie "statique" $\sigma_s$ qui provient des variations de champ cristallin au niveau de chaque ion $Cu^{++}$ ; nous lui avions donné un comportement anisotrope.

- Une partie dynamique $\sigma_d$ dont l'origine est liée aux interactions anisotropes, modulées par les mouvements rapides, qui ne contribuent pas à la fréquence de résonance mais participent à l'élargissement dynamique. $\sigma_d$ dépend du nombre quantique nucléaire $m_I$.

Notre problème est ici plus complexe que celui analysé par Mc Connell et Kivelson, dans la mesure où nous devons tenir compte de deux mouvements et même de trois si l'on veut supposer que l'angle $\alpha$ précédemment introduit n'est pas un angle fixe mais dépend des mouvements éventuels de torsion des chaînes.

Nous avons besoins de connaître d'une manière qualitative la variation angulaire de la largeur de raie ; pour cela nous recherchons la contribution adiabatique au temps de relaxation. L'Hamiltonien $\mathcal{H}_e$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_e = \mathcal{H}_e^{\circ} + \mathcal{H}_e(t)$$

La partie $\mathcal{H}_e^{\circ}$ indépendante du temps est donnée par la relation (II.E.8), la partie <u>diagonale</u> de $\mathcal{H}_e(t)$ peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_e^{d} = (\Delta g\beta H + \Delta a m_I)S_Z \Big[\cos^2\theta\,(\cos^2\alpha \sin^2\beta - \tfrac{1}{6}) + \sin^2\theta\{(\sin^2\beta' \sin^2\alpha \sin^2\chi - \tfrac{1}{6}) + (\cos^2\beta' \cos^2\chi - \tfrac{1}{4}) - 2\sin\alpha \sin\beta' \cos\beta' \sin\chi \cos\chi\} + 2\sin\theta\cos\theta\{\sin^2\beta' \sin\alpha \cos\alpha \sin\chi - 2\cos\beta' \sin\beta' \cos\chi \cos\alpha\}\Big] \qquad \text{(II.E.10)}$$

ou $\mathcal{H}_e^{d} = (\Delta g\beta H + \Delta a M_I)S_Z \sum(\varepsilon, \mu, \nu, \sin\beta', \cos\beta', \sin\chi, \cos\chi)$ avec

$\varepsilon(t) = \cos^2\alpha - \frac{1}{3}$ $\alpha$ angle complémentaire de celui de la direction de la chaîne avec le plan du cuivre.

$\mu(t) = \sin^2\beta' - \frac{1}{2}$ $\beta'$ angle de la rotation libre de ce plan

$\nu(t) = \sin^2\chi - \frac{1}{2}$ $\chi$ angle de la rotation de la molécule autour de l'axe $\vec{q}$.

$\langle\sum\rangle$ tend vers 0 avec les divers infiniments petits $\langle\varepsilon\rangle$, $\langle\mu\rangle$, $\langle\nu\rangle$, et $\sum$ peut être traité de manière classique en utilisant une fonction de relaxation $\exp(-\tau/\tau_c)$ et un temps de corrélation $\tau_c$ pour le mouvement considéré ; ce qui conduirait à une contribution adiabatique au temps de relaxation [3 p. 110]

$$\frac{1}{T'_2} \approx \left(\frac{\Delta g\beta H + \Delta a m_I}{\hbar}\right)^2 \langle\Sigma^2\rangle_t \; f(\tau_c^{\varepsilon}, \tau_c^{\mu}, \tau_c^{\nu})$$

Dans $\langle\Sigma^2\rangle$ on peut conserver uniquement les termes en $\varepsilon^2$, $\mu^2$, $\nu^2$ ... puisque les termes croisés du type $\langle\varepsilon\mu\rangle$ auront une valeur moyenne nulle si les mouvements sont indépendants, et les termes en $\langle\varepsilon^2\mu^2\rangle$ seront négligeables; on obtient :

$$\sum \approx 2\cos^2\theta\left(\frac{\varepsilon}{4} + \frac{\mu}{6}\right) - \sin^2\theta\left(\frac{\varepsilon}{4} + \frac{\mu}{6} + \frac{\nu}{6}\right), \text{ soit :}$$

$$\frac{1}{T'_2} \approx \left(\frac{\Delta g\beta H + \Delta a\, m_I}{\hbar}\right)^2 \left\{(3\cos^2\theta - 1)^2 \left(\frac{\tau_c^{\varepsilon}}{16}\langle\varepsilon^2\rangle + \frac{\tau_c^{\mu}}{36}\langle\mu^2\rangle\right) + \sin^4\theta\,\frac{\tau_c^{\nu}}{36}\langle\nu^2\rangle\right\} \qquad \text{(II.E.11)}$$

avec

$$\langle\mu^2\rangle = \langle\nu^2\rangle = \frac{1}{8} \quad .$$

La dépendance de $\frac{1}{T'_2}$ en fonction de $m_I$ est ici simplifiée, Kivelson a montré (paragraphe II.A) qu'il est préférable de prendre un polynôme général du second degré en $m_I$.

En toute rigueur la largeur de raie contient en plus de la contribution adiabatique en $\frac{1}{T'_2}$, une contribution provenant de $\frac{1}{T'_1}$. Nous avons vu au paragraphe II.A, que pour ce type de complexes dans la pyridine la contribution en $\frac{1}{T'_1}$ était négligeable. Or la viscosité de l'anisalazine est du même ordre de grandeur que celle de la pyridine[4]; nous pouvons donc admettre qu'ici aussi :

$$\frac{1}{T_2} \sim \frac{1}{T'_2} \quad .$$

Il n'est pas possible de prévoir à priori les ordres de grandeur relatifs des temps de corrélation $\tau_c^{\varepsilon}$ $\tau_c^{\nu}$ $\tau_c^{\mu}$ et de $\langle\varepsilon^2\rangle$. L'importance relative des différentes contributions à la largeur de raie ne pourra être estimée que par comparaison des spectres calculés dans l'hypothèse d'une certaine loi de variation angulaire, et des spectres expérimentaux.

d) Comparaison avec l'expérience.

Dans le tableau suivant, nous avons fait figurer les valeurs des paramètres magnétiques - pour la molécule figée dans la phase solide - pour la molécule en mouvement dans la phase liquide isotrope. Les valeurs théoriques ont été obtenues à partir des relations (II.E.9).

| | $g_{//}$ | $g_{\perp}$ | $a_{//}$ | $a_{\perp}$ | $G_{//}$ | $G_{\perp}$ | $A_{//}$ | $A_{\perp}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | solide (T = 145°C) | | | | liquide isotrope (T=188°C) | | | |
| valeurs expérimentales | 2,194 | 2,043 | 196 | 19 | 2,066 | 2,106 | 46 | 91 |
| valeur théorique | | | | | 2,068 | 2,106 | 48 | 92,5 |

$a_{//}$ , $a_{\perp}$ , $A_{//}$ et $A_{\perp}$ sont mesurés en $cm^{-1} \times 10^{-4}$.

L'erreur sur $g_{//}$ est estimée à ± 0,001 de même pour $G_{\perp}$ . L'erreur sur $g_{\perp}$ est estimée à ± 0,002, sur $a_{//}$ et $A_{\perp}$ à 0,5% et sur $a_{\perp}$ et $A_{//}$ à 10%.

Nous avons fait quelques essais de reconstitution du spectre expérimental en ajustant les coefficients numériques de manière à toujours obtenir une bonne correspondance en haut champ magnétique.

Nous avons pris la largeur de raie sous la forme :

$$\sigma_d = (\sigma_1 + \sigma_2 m_I + \sigma_3 m_I^2) \left[ MU \sin^4 \theta + NU(3 \cos^2 \theta - 1)^2 \right]$$

La minimisation par la méthode des moindres carrés donne : (en Gauss)

$\sigma_1 = 2,2$ , $\sigma_2 = 3$ , $\sigma_3 = 1$

MU = 9,2 et NU = 0,1

C'est ce que montre la fig.(15), la dépendance angulaire de $\sigma_d$ en $\sin^4 \theta$ donne le meilleur accord, une dépendance en $(3 \cos^2 \theta - 1)^2$ est certainement exclue

ce qui signifie :

$\tau_c^{\nu}$ (rotation de la molécule autour de $\vec{q}$) >> $\tau_c^{\mu}$ (rotation du plan Cu $O_4$)

et par ailleurs $<\varepsilon^2>\ \tau_c^{\varepsilon}$ très petit ce qui peut être réalisé avec ou $\tau_c^{\varepsilon}$ très court ou $<\varepsilon^2>$ très petit.

On peut en conclure que notre modèle qui consistait à supposer les chaînes rigides tout au moins près du groupe polaire COOH était une bonne approximation, de même que l'hypothèse de plus grande rapidité de la rotation du plan Cu $O_4$ par rapport au mouvement de rotation global de la molécule.

E.4 - Résonance dans la phase nématique.

Le spectre de la phase nématique (Fig. 16) présente une grande analogie avec le spectre de la phase isotrope, les extrema de la partie résolue en haut champ coïncident, ce qui signifie que les paramètres magnétiques sont les mêmes dans les deux phases. On observe une chute vers les ordonnées négatives de ces extrema (3150, 3200, 3240 Gauss) ce que l'on peut expliquer par une importance accrue de la contribution des molécules à $\theta = 0$ ($\vec{q}$ aligné avec $\vec{H}$) dont l'amplitude est négative puisque $G_{/\!/} < G_{\perp}$.

L'orientation partielle des molécules de stéarate se traduit par une modification de la fonction de distribution ; comme précédemment, pour le stéarate dans le cristal liquide M.B.B.A., nous avons pris[17][18]

$$dN = \frac{N_o}{2} \sin\theta \exp\left[-\frac{q}{kT}\sin^2\theta\right]$$

La reconstitution du spectre R.P.E. est faite en conservant les tenseurs $\overset{\sim}{G}$ et $\overset{\sim}{A}$ obtenus en phase isotrope. La Fig. (16) montre cette reconstitution à partir de la valeur $\frac{q}{kT} = 2$.

Qualitativement, elle vérifie bien nos prévisions sans que l'on obtienne l'accord parfait pour les intensités des extrema.

Le paramètre d'ordre $S = \frac{1}{2} < \cos^2\theta - 1 >$ est égal à 0,3 ;

quand on parcourt le domaine nématique $T \in [165°C, 182°C]$, le spectre évolue trop peu pour que nous puissions en tirer une loi de variation de S avec T.

Remarque. Nous avons vu que l'hypothèse de mouvements internes conduit à une réduction de l'anisotropie ; à la limite, on pourrait obtenir des paramètres isotropes $\Delta G = 0$, $\Delta A = 0$ (il suffirait dans notre exemple d'avoir $\cos^2\alpha = 2/3$) sans pour cela que la molécule effectue des mouvements désordonnés et aléatoires comme c'était le cas au paragraphe II. A.

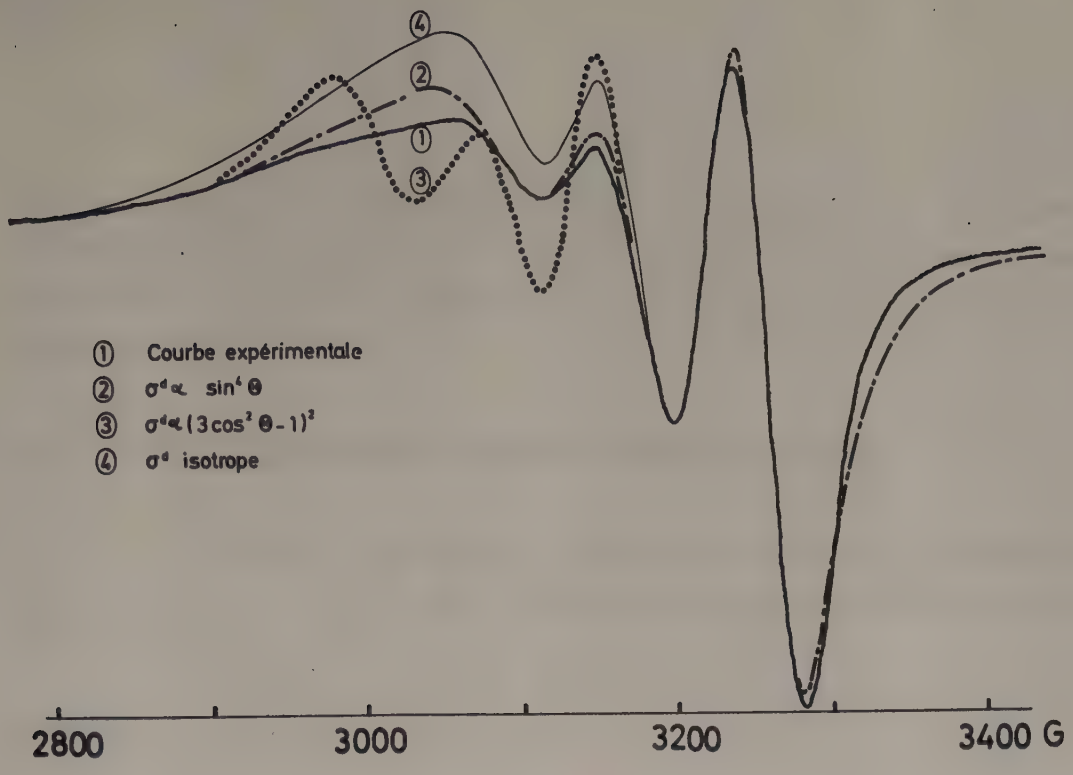



Fig. II. 15

Essais de reconstitutions du spectre en phase isotrope pour divers comportements angulaires de la largeur de raie.

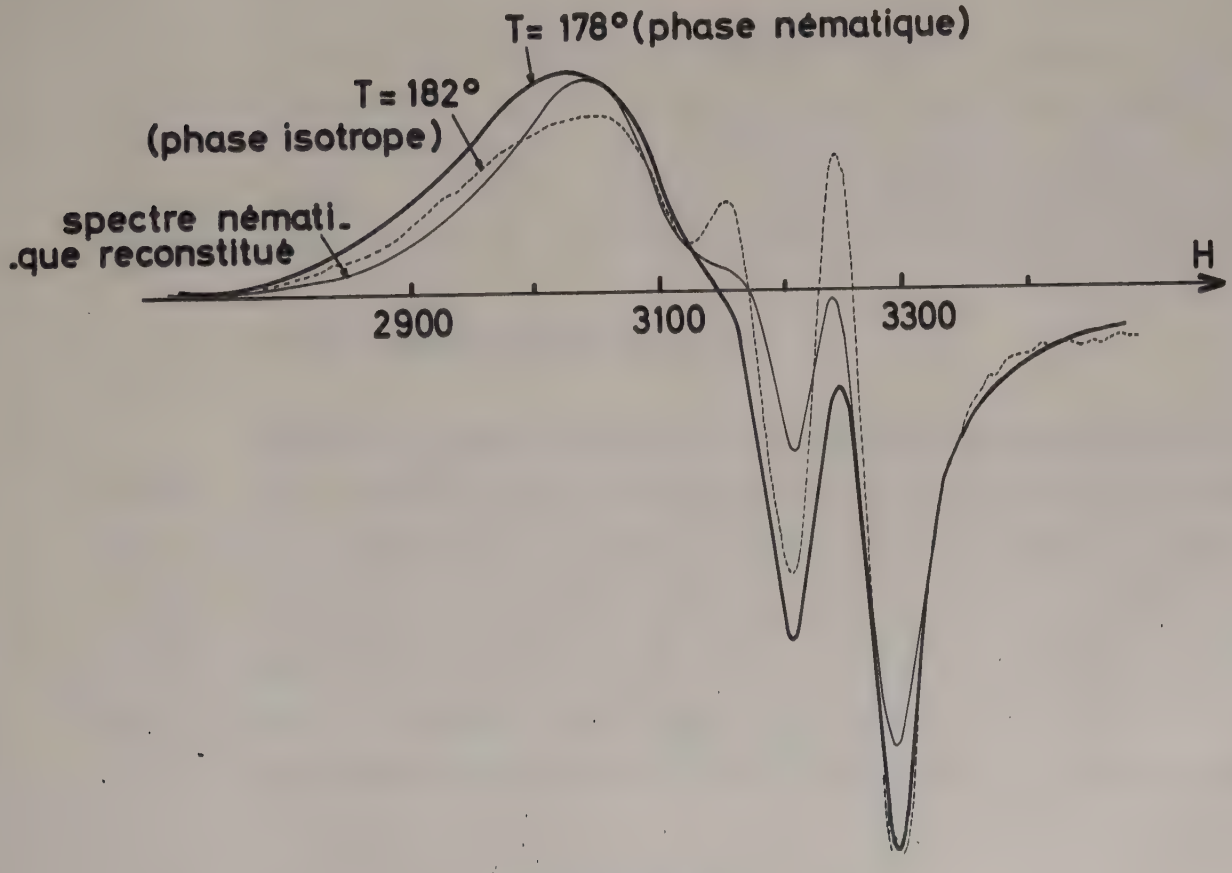



Fig. II. 16

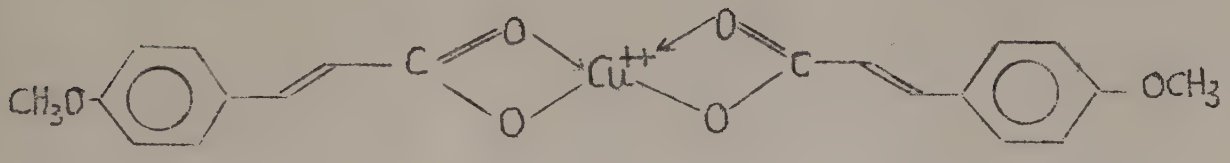
Spectre R.P.E. en phase nématique (T=178°C). Par rapport au spectre en phase isotrope (T= 182°C) on constate une chute vers les ordonnées négatives dans la région 3150 - 3250 Gauss, ce qui correspond à une orientation partielle des molécules, la contribution des molécules à $\Theta = 0$ est négative ($G_{//} < G_{\perp}$)

Dans ce dernier cas, la largeur de raie est isotrope tout en dépendant du nombre quantique $m_I$ ; par contre, dans les autres cas, comme nous l'avons montré la largeur de raie doit dépendre de l'orientation du champ avec le directeur de la molécule.

## II.F - ETUDE DU COMPLEXE p-METHOXYCINNAMATE DE CUIVRE

Le complexe est obtenu à partir d'un dérivé de l'acide cinnamique $CH_3\ O\ C_6\ H_4\ CH : CH\ COOH$ par la même préparation que celle décrite au paragraphe II.B pour les complexes des acides carboxyliques.

La molécule est plane, du fait de l'existence de la double liaison CH = CH, ce qui entraîne que l'axe $\vec{q}$ de la molécule est dans le plan du carré.




C'est donc un exemple plus simple que celui du stéarate. Le complexe est aussi bien soluble dans la pyridine que dans l'acide qui a servi à sa préparation ; dans ce dernier cas, les spectres R.P.E. en phase solide présentent des raies fines et cet exemple avait été choisi afin d'obtenir une détermination précise de la variation des paramètres magnétiques en fonction de la température.

### F. 1 - Etude dans le solvant pyridine.

Le spectre à basse température est particulièrement marquant par la présence d'une structure super-hyperfine bien résolue dans la partie perpendiculaire. Cette structure ne peut pas être due aux atomes d'oxygène entourant l'ion $Cu^{++}$ car ils n'ont pas de moment nucléaire ; mais elle doit provenir des noyaux d'azote des molécules de pyridine qui se solvatent au cuivre ($I = 1$ pour $N^{14}$).

Nous observons deux spectres différents selon que l'on favorise ou non avec le temps, la coordination des noyaux de pyridine.

Nous savons que l'énergie d'une transition $\Delta m_S = 1$ est au premier ordre:

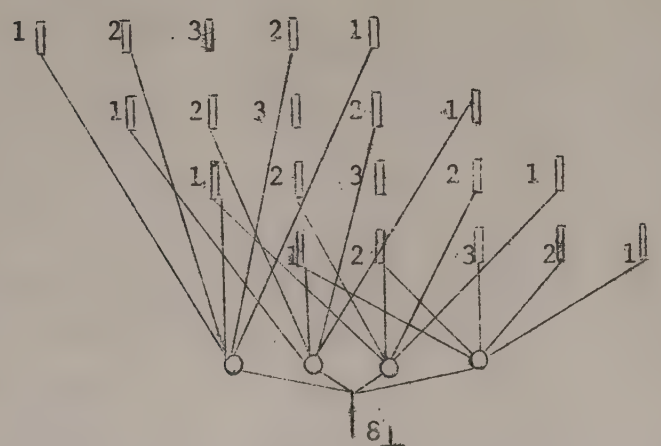
$$h\nu = g\beta H + Am_I + B \sum_N m_N$$

où A et B sont les écarts hyperfins pour l'ion $Cu^{++}$ et l'atome N.

Empiriquement, il semble que $B^N_{//} = 0$ et $B^N_{\perp} = A^{Cu}_{\perp}$ dans la limite de la précision expérimentale.

Premier cas : Spectre du cinnamate peu solvaté (Fig. 17.a).

Si le nombre d'atomes d'azote équivalents est de 2, chaque composante hyperfine est alors décomposée en $2(2 \times I) + 1 = 5$ raies d'intensité relatives 1 : 2 : 3 : 2 : 1 , soit le schéma suivant pour les composantes de $m_I$ :




Il lui correspond 8 raies résultantes dont les intensités sont :

1 3 6 8 8 6 3 1

Nous obtenons bien expérimentalement 8 raies avec les intensités :

1 3,3 5,1 5,9 4,5 4 3,4 1,1

Théoriquement, cette correspondance peut être améliorée si l'on tient compte du poids statistique $I(H_a) = \int S(H_a - H)\, dH$ (cf relation I 14 ) qui est une fonction de $H_a$ sensiblement variable dans la région H voisin de $H_\perp$.

Deuxième cas : Spectre du cinnamate fortement solvaté (Fig. 17.b).

Si l'on suppose quatre molécules solvatées et les quatre atomes d'azote

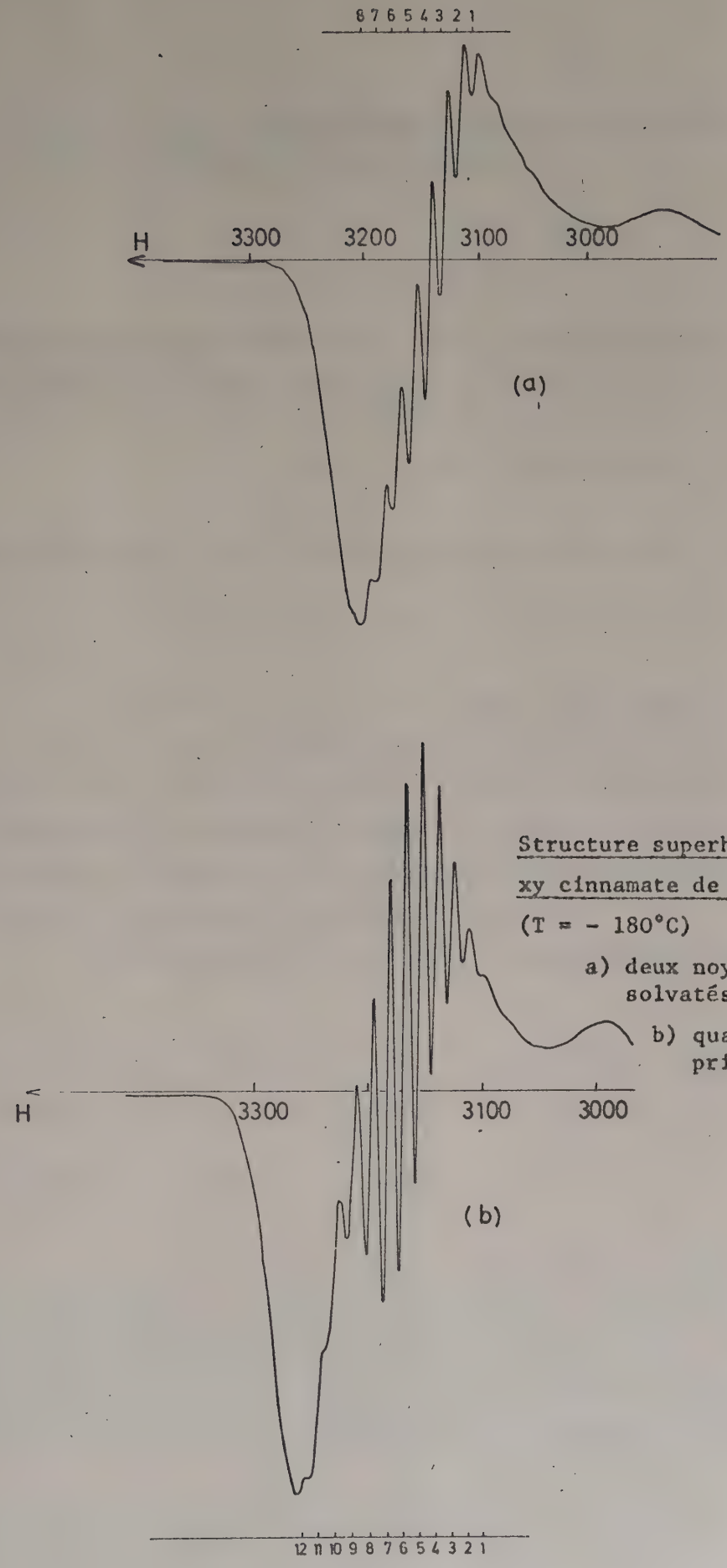



Fig. II. 17

Structure superhyperfine du complexe p-méth
xy cinnamate de cuivre dans la pyridine
(T = - 180°C)

a) deux noyaux pyridine sont en princi
solvatés.

b) quatre noyaux pyridine sont en
principe solvatés.

équivalents, chaque composante hyperfine sera décomposée en 4 (2 x I) + 1 = 9 raies dont les intensités relatives sont :

1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1

En supposant toujours $A_{\perp}^{Cu} = B_{\perp}^{N}$ , la composition avec les quatre raies hyperfines conduit à un schéma théorique de 12 raies avec les intensités :

1 : 5 : 15 : 31 : 49 : 61 : 61 : 49 : 31 : 15 : 5 : 1

Expérimentalement, nous obtenons bien ces 12 raies dont les intensités sont :

1 : 5 : 22 : 44 : 67 : 74 : 64 : 40 : 25 : 21 : 16 : 2,5

On peut conclure que le complexe p.méthoxycinnamate : $Cu^{++}$ doit exister sous deux formes solvatées distinctes dans la pyridine selon que 2 ou 4 molécules de ce solvant viennent se coordonner sur l'ion $Cu^{++}$. On obtient préférentiellement la forme à 2 noyaux, la forme à 4 noyaux apparaît si on laisse le complexe au contact de la pyridine pendant au moins 24 heures ou bien si on ajoute du chloroforme à la solution de pyridine.

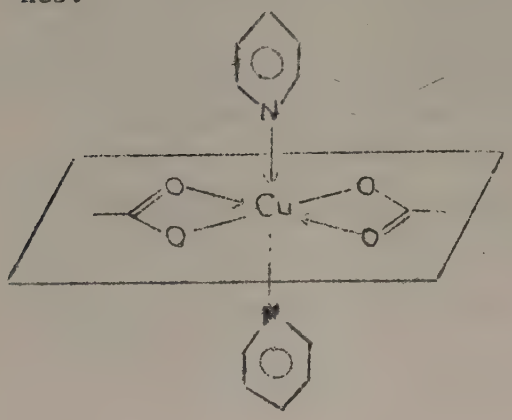
A 93°K les deux espèces sont caractérisées par les paramètres suivants:

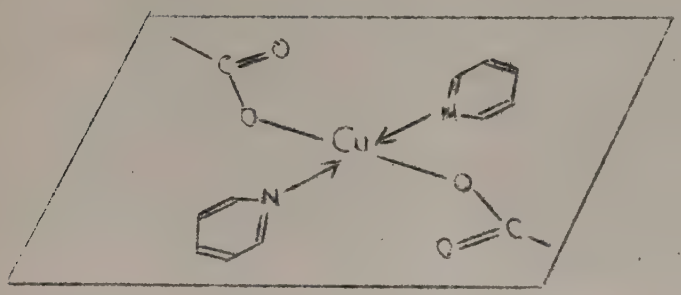
| | $g_{//}$ | $\langle g_{\perp} \rangle$ | $a_{//}\ 10^{-4}cm^{-1}$ | $a_{\perp}\ 10^{-4}cm^{-1}$ | $B_{\perp}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4. Pyridine | 2, 252 | 2,056 | 188 | 13 - 15 | 13,5 |
| 2. Pyridine | 2,284 | 2,054 | 178 | 13 - 15 | 13,5 |

Auusi bien pour le cinnamate que pour les complexes formés à partir des acides saturés, à la température ambiante dans la solution de pyridine, la structure superhyperfine disparait. Les liaisons $C_5H_5N \rightarrow Cu^{++}$ ne doivent pas être très stables et nous pensons que les molécules de pyridine sont placées sur l'axe z ou dans un plan perpendiculaire au carré xy des oxygènes.

DISCUSSION SUR L'ORIGINE DU COUPLAGE SUPER-HYPERFIN.

Vu notre ignorance sur la structure de la forme solvatée à 4 pyridines, nous nous bornerons ici à considérer le cas de la forme solvatée à deux pyridines.





Dans ce complexe, il parait probable que les deux atomes d'azote des molécules de pyridine sont disposés symétriquement sur l'axe Oz de part et d'autre du plan Cu $O_4$.

[On pourrait bien sûr aussi imaginer que la présence de pyridine modifie complètement la coordination du $Cu^{++}$, le plan Cu $O_4$ étant remplacé dans le complexe à 2 pyridines par un plan Cu $O_2$ $N_2$ ce qui permettrait de fixer facilement deux autres azotes sur l'axe Oz. Mais le fait, qu'à haute température la structure super-hyperfine disparaisse sans modification appréciable du spectre rend peu vraisemblable l'hypothèse d'un réarrangement Cu $O_2$ $N_2$ → Cu $O_4$ .]

Ceci dit, si l'on suppose que dans la forme solvatée à 2 pyridines les atomes se trouvent sur l'axe Oz, la présence de ces azotes ne suffit pas à expliquer l'existence d'une structure super-hyperfine. En effet, on considère habituellement que les couplages super-hyperfins sont associés au transfert d'une fraction de l'électron 3d non apparié de $Cu^{++}$ sur les orbitales 2s et 2p des atomes diamagnétiques qui l'entourent (cf par exemple les références 28 et 29).

Or dans notre cas, l'électron non apparié se trouve sur une orbitale $d_{x^2-y^2}$ qui ne se mélange qu'avec les orbitales 2s et 2p des oxygènes du plan Cu $O_4$ (cf chapitre I.A.4 ou Owen-Thornley p. 687 ref. 30). Il faut donc trouver un autre mécanisme. On pourrait penser que l'environnement de $Cu^{++}$ n'a pas tout à fait la symétrie quadratique : une petite distorsion orthorhombique mélangerait $d_{3z^2-r^2}$ qui contient une petite proportion des fonctions 2s et 2p d'atomes situés sur l'axe Cz perpendiculaire à Cu $O_4$[31].

Mais on peut également penser à un autre mécanisme qui a été invoqué ces dernières années pour expliquer des phénomènes variés : le transfert d'électrons 2s et 2p des ligandes sur l'orbitale 4s de l'ion paramagnétique[32].

$$\psi^{N}_{\substack{2s\\2p}\uparrow\downarrow} \rightarrow \psi_{\substack{2s\\2p}\uparrow\downarrow} = \psi^{N}_{\substack{2s\\2p}\uparrow\downarrow} + \alpha_{\uparrow\downarrow}\,\phi^{Cu^{++}}_{4s\uparrow\downarrow}$$

La présence sur le cuivre de l'électron 3d non apparié a pour effet de créer un potentiel d'échange qui agit différemment sur les orbitales $4s\uparrow\downarrow$ et donc sur les deux électrons occupant les orbitales $\psi_{\substack{2s\\2p}\uparrow\downarrow}$ d'où l'apparition d'une polarisation au niveau des noyaux N des ligandes. Si l'on écrit l'Hamiltonien super-hyperfin sous la forme (Owen-Thornley eq.(5.2) ref 30)

$$A' S_z I'_z + B'(S_x I'_x + S_y I'_y)$$

A' et B' sont donnés par : (O.T. eq. 5.15)

$$A' = A_s + 2A_\sigma \qquad A_s = \frac{f_s A_s^0}{2S}$$

avec

$$B' = A_s - A_\sigma \qquad A_\sigma = \frac{f_\sigma A_p}{2S}$$

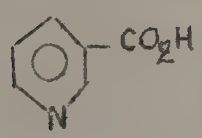
Enfin, les expressions de $f_s$ et $f_\sigma$ en fonction des coefficients de mélange

$\alpha^{\uparrow\downarrow}_{2s \rightarrow 4s}$ $\alpha^{\uparrow\downarrow}_{2p \rightarrow 4s}$ , ainsi que des exemples numériques sont donnés par Hubbard et al eq. 8.1 et 8.2 et tableaux 7 et 8 (cf référence 38.b).

Le fait que dans le cinnamate de cuivre, la structure super-hyperfine ne soit observée que dans la partie perpendiculaire suggère que A' = 0.

Cela dit, il est difficile de choisir entre les deux mécanismes proposés ci-dessus (faible orthorhombicité ou transfert 2p, 2s → 4s). Rien ne prouve d'ailleurs qu'on ne puisse pas imaginer encore d'autres mécanismes. Notons que si le mécanisme de transfert 2p, 2s → 4s, se révélait important, il serait nécessaire de reformuler la théorie classique de la covalence que nous avons exposée au chapitre I.

La structure super-hyperfine anormale que nous avons rencontrée ici correspondait au cinnamate de cuivre dans la pyridine. On observe des structures

super-hyperfines analogues sur les complexes cuivriques des acides nicotinique  et isonicotinique (ref.33), et dans ces cas, également, la structure n'apparait que sur la partie perpendiculaire du spectre.

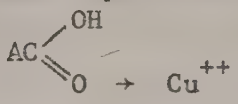
F.2 - Etude du complexe dans le p-méthoxy acide cinnamique.

a) Cinétiques des paramètres magnétiques.

Le complexe se redissout très aisément dans l'acide qui a servi à sa formation. Le spectre R.P.E. en phase solide est caractérisé par la finesse des raies ($1/_2 \Delta H\, 1/_2$ varie de 3 à 10 Gauss lorsque T passe de - 180° à 170°C). Cette finesse permet de distinguer les structures hyperfines des deux isotopes $Cu^{63}$ et $Cu^{65}$.

D'autre part, si on compare les paramètres magnétiques de $Cu^{++}$ à T = -180°C à ceux du même complexe solvaté avec 2 noyaux de pyridine.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cinnamate (Ac. Cinn.) | $g_{//} = 2,284$ | $a_{//} = 176,5$ | $g_{\perp} = 2,057$ | $a_{\perp} = 21$ |
| Cinnamate (2 py.) | $g_{//} = 2,284$ | $a_{//} = 178$ | $g_{\perp} = 2,054$ | $a_{\perp} = 13\text{-}15$ |

On constate une grande identité surtout pour la partie parallèle. Ceci suggère que le cinnamate de $Cu^{++}$ dans l'acide cinnamique est peut être solvaté par des groupements C = O comme il l'était par des azotes dans la pyridine. Le changement de solvant a pour effet de remplacer les liaisons $C_5H_5N \rightarrow Cu^{++}$ par des liaisons  toujours dirigées selon Oz.

L'environnement de $Cu^{++}$ ainsi solvaté a la structure d'un octaèdre allongé ; cette symétrie doit être stable lorsqu'on passe d'une molécule à l'autre puisque les raies de résonance sont très fines. Le complexe se prête alors bien à une étude des variations thermiques des paramètres magnétiques (cf les figures 18,19, 20).

Pour $Cu^{63}$, on a les variations suivantes :

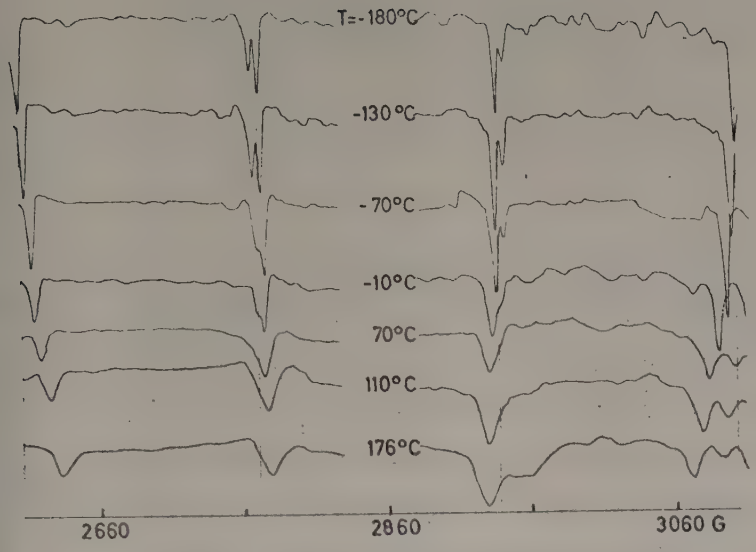



Fig. II. 18

Evolution en fonction de la température de la partie parallèle du spectre R.P.E. du complexe p-methoxycinnamate : $Cu^{++}$ dans le cristal liquide p-methoxy acide cinnamique.

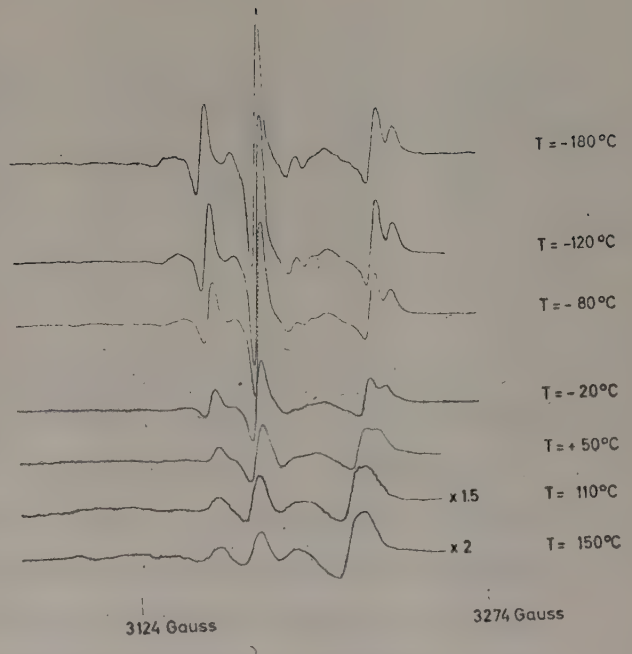
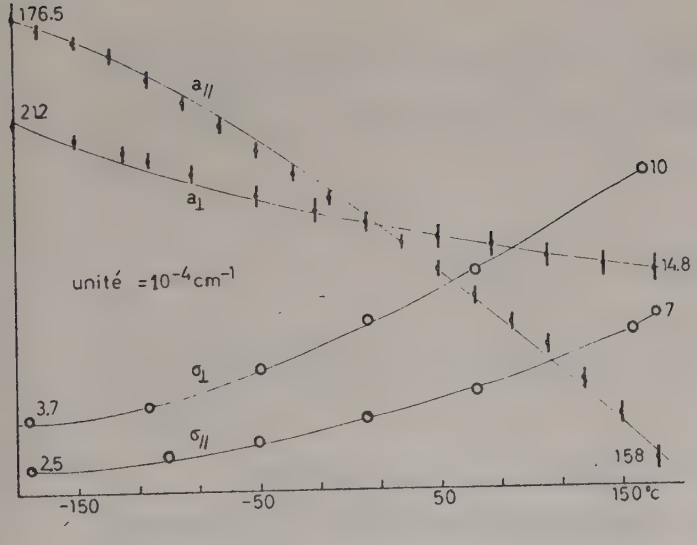



Fig. II. 19

Evolution de la partie perpendiculaire du spectre R.P.E. du même complexe.



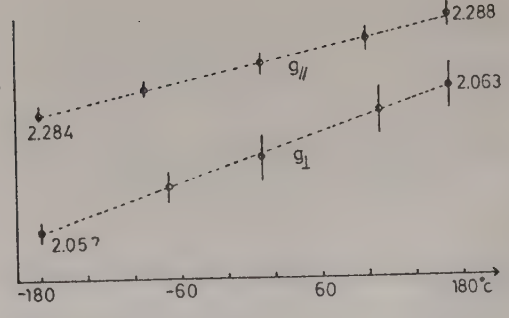




Fig. II. 20

Variations thermiques des paramètres magnétiques ($g_{//}$ , $g_\perp$, $a_{//}$ , $a_\perp$, $\sigma_{//}$ , $\sigma_\perp$)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| - 180°C | $g_{//}$ = 2,284 | $g_{\perp}$ = 2,057 | $a_{//}$ = 176,5 | $a_{\perp}$ = 21,2 | $\sigma_{//}$=3,5 | $\sigma_{\perp}$ =3,7 | Q'=8 |
| + 170°C | 2,288 | 2,063 | 158 | 14,8 | 6,6 | 10 | 6 |

Les variations thermiques des paramètres magnétiques ont déjà été constatées pour le complexe acétylacétonate[34][35] mais sans aucune interprétation. Par contre, Calvo et Orbach[36][37] ont interprété la dépendance en température du couplage hyperfin de l'ion $Mn^{++}$ dans un environnement cubique en termes de vibrations du réseau qui conduisent à une variation du mélange de la configuration $3d^5$ avec les configurations excitées comprenant des électrons s. Un tel mécanisme doit aussi jouer dans notre cas, et conduire à un changement thermique de la constante d'Abragam $\kappa$.

Les vibrations du réseau doivent également provoquer une variation des autres termes de structure hyperfine qui dépendent de la distance Cu-coordinat par l'intermédiaire des paramètres de covalence et du champ cristallin. Dreybold[38] et Fayet[39] pour le centre $Cl_2^-$ dans des cristaux ioniques ont interprété leurs résultats en ces termes. La constante hyperfine a été mise sous forme d'un développement limité :

$$a = a_o + \frac{\partial a}{\partial \rho} \langle \rho \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 a}{\partial \rho^2}\right) \langle \rho^2 \rangle$$

où $\rho$ représente l'amplitude de la vibration. Dans le cas particulier qu'ils ont considéré, le calcul des valeurs moyennes en fonction de la température conduit à :

$$a_T = a_{\substack{o \\ T=93°K}} + L(\coth \hbar\omega/2kT - \coth \hbar\omega/186\ k)$$

où $\omega$ représente la fréquence de la vibration et L contient des constantes moléculaires.

En plus de ces processus harmoniques (vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre supposée fixe),nous devons également tenir compte de la dilatation thermique associée aux interactions anharmoniques entre phonons; elle aura pour conséquence de diminuer les énergies de champ cristallin et de modifier la covalence et jouera donc sur les valeurs de tous les paramètres.

Evaluation du coefficient de dilatation thermique.

A partir des relations (I.9) qui donnent $\tilde{g}$, $\tilde{A}$ en fonction du champ cristallin, de la covalence et de la polarisation $\kappa$, nous avons calculé les variations moyennes entre - 180°C et + 170°C de ces facteurs, on obtient :

$$\frac{\delta\kappa}{\kappa} \simeq -3\% \quad , \quad \frac{\delta\,\alpha^2}{\alpha^2} \simeq -4\%$$

$$\delta(\Delta E_{xy}) \simeq -1800 - 1100\ cm^{-1}$$

$$\delta(\Delta E_{xz}) \simeq -3500 \text{ à } -2300\ cm^{-1}$$

selon que $\delta\beta^2$ et $\delta\delta^2$ sont de même signe ou non.

Pour essayer d'interpréter qualitativement les variations de $\Delta E_{xy}$ et $\Delta E_{xz}$, nous avons pris, en première approximation, les formules fournies par un modèle de 4 charges ponctuelles q disposées selon un carré plan et dont la distance à $Cu^{++}$ est d

$$\Delta E_{xy} = -\frac{4qe^2}{d}\,\frac{5}{12}\,\frac{\langle r^4\rangle}{d^4}$$

$$\Delta E_{xz} = -\frac{4qe^2}{d}\left[\frac{3}{14}\,\frac{\langle r^2\rangle}{d^2} + \frac{25}{84}\,\frac{\langle r^4\rangle}{d^4}\right] \qquad \text{(II.F.2)}$$

Les écarts en énergie $\delta(\Delta E)$ cités plus haut correspondent à une variation moyenne pour $\delta T = 350°C$ de :

$$\frac{\delta d}{d} = 0{,}02 \quad \text{ou} \quad \frac{\delta d}{d} = 0{,}013$$

Soit un coefficient de dilation thermique $\simeq 40$ à $60\times10^{-6}$ par degré, ce résultat est en accord avec les valeurs $40{,}4 \times 10^{-6}$ pour Na Cl[40], $50\times10^{-6}$ pour Cs Cl[41] ou $100\times10^{-6}$ pour KCl[41].

b) R.P.E. dans les phases liquides (Fig.21).

Les températures de transition (solide-nématique) et (nématique-isotrope) sont de 175 et 191°C.

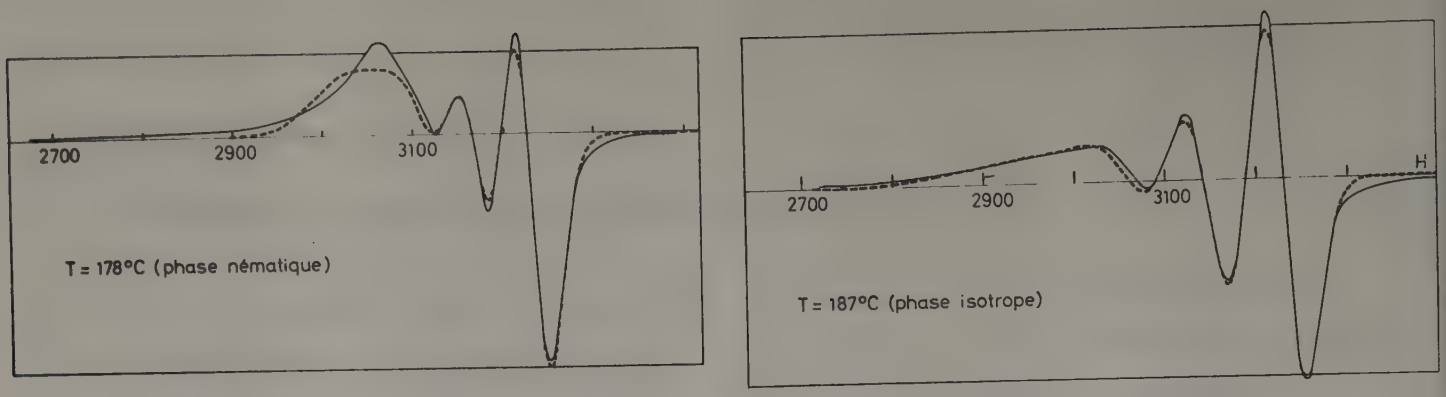



Fig. II. 21

Spectres R.P.E. du complexe p-méthoxy cinnamate : $Cu^{++}$ dans les phases liquides de l'anisalazine. Les reconstitutions en pointillé sont faites à partir d'un modèle de mouvements moléculaires rapides ($\tau_c << 1/\Delta\omega$).

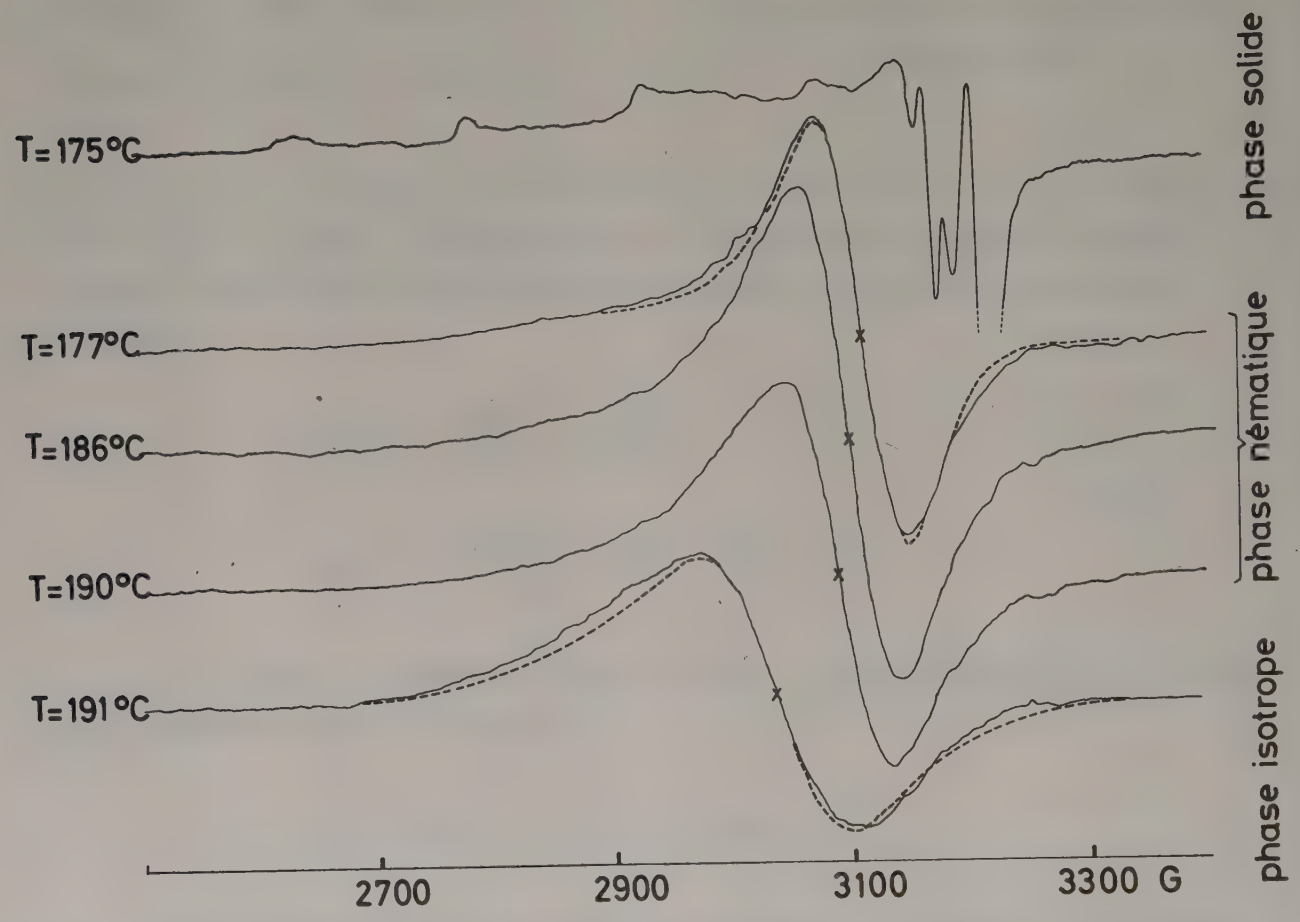
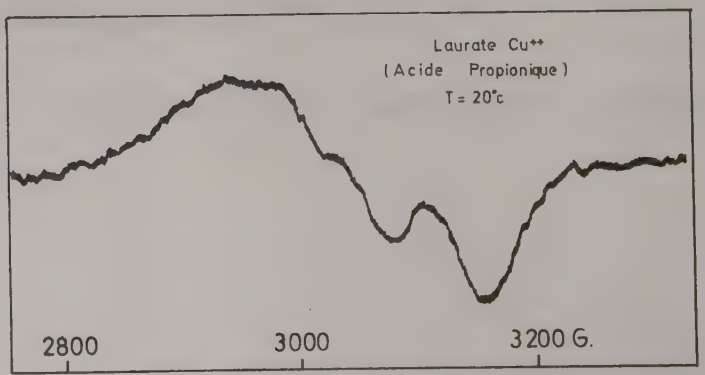



Fig. II. 22

Spectres R.P.E. du p-méthoxy cinnamate : $Cu^{++}$ dans les phases liquides du p-méthoxy acide cinnamique. Les spectres sont caractérisés par l'absence de toute structure hyperfine.

Fig. II. 23

Spectre R.P.E. du laurate de cuivre dans la phase liquide de l'acide propionique.



Dans ces phases, on observe la suppression de toute structure hyperfine et la présence d'une raie unique assez symétrique notamment dans la partie nématique. Le centre de la raie se déplace, lorsque la température croît, vers les bas champs magnétiques. Le facteur de Landé effectif croît avec T, c'est donc une fonction du paramètre d'ordre. Nous sommes typiquement dans le cas où les mouvements moléculaires sont rapides ; si $\tau$ est le temps caractéristique des fluctuations de l'axe moléculaire $\vec{q}$ par rapport au champ $\vec{H}$, il est tel que : $\tau << (\frac{\Delta g \beta H}{\hbar})^{-1} \sim 2.10^{-10}$ s.

Cet ordre de grandeur est compatible avec les temps correspondants pour les nématiques à haute température (T ∿ 180°C). D'autre part, juste au-dessus de la transition nématique-isotrope T = 191°C, nous trouvons $g_{eff}$ = 2,139, alors que la moyenne isotrope est :

$$\frac{g_{//} + 2g_{\perp}}{3} = 2,137$$

Cet accord confirme la validité de l'approche.

Par rapport au stéarate, le cinnamate de cuivre est une molécule environ 4 fois plus courte. Afin de comparer leurs comportements, nous avons dissous dans le p-méthoxy acide cinnamique un peu de stéarate de cuivre ; malheureusement, nous retrouvons les mêmes spectres que pour le cinnamate : $Cu^{++}$ avec les mêmes caractéristiques et les mêmes paramètres, aussi bien en phase solide (raies très fines) qu'en phase liquide (suppression de la structure hyperfine). Ce phénomène est lié au fait que l'acide cinnamique est un acide plus fort que l'acide stéarique et détruit le complexe stéarate pour former le complexe cinnamate.

Nous avons également examiné le cinnamate de cuivre dans l'anisalazine il s'y dissout mal sauf à haute température. La structure hyperfine de l'ion $Cu^{++}$ est présente. La reconstitution des spectres donnés à la figure (22) à partir du modèle de mouvements rapides est en bon accord avec l'expérience dans le domaine isotrope ; par contre dans la phase nématique l'accord est moins bon.

Ces résultats semblent indiquer que les particularités du spectre du cinnamate dans l'acide cinnamique (non observation de la structure hyperfine) sont liées à la fonction acide du solvant. A titre de vérification nous avons dissous de l'acétate de $Cu^{++}$ dans de l'acide acétique et du laurate de $Cu^{++}$

dans l'acide propionique. Là encore le spectre R.P.E. du cuivre diffère des spectres habituels. Cependant la structure hyperfine n'a pas complètementdisparu (fig.23) ce qui tient peut être à la différence de "forces" des acides gras et de l'acide cinnamique.

Revenons donc à ce dernier cas. Pour relier la position du centre de la raie au paramètre d'ordre, nous avons adopté la même méthode que Ferruti et al[15] pour des sondes marquées par le radical nitroxyde.

Soit :

$$\mathcal{H}_Z = \beta H (g_x \cos^2 \theta_x + g_y \cos^2 \theta_y + g_z \cos^2 \theta_z) S_Z$$

la partie diagonale de l'Hamiltonien Zeeman où l'axe Z est la direction du champ et x, y, z le système de référence moléculaire (cf les expressions II. E.3 et 4) ; les axes x et y peuvent être quelconques dans le plan Cu $O_4$ puisque :

$$g_x = g_y = g_\perp \quad , \quad g_z = g_{//}$$

$\mathcal{H}_Z$ peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_Z = \left[ \left(\frac{2}{3}g_\perp + \frac{1}{3}g_{//}\right) + \frac{2}{3}g_\perp \left(\frac{3\cos^2\theta_x - 1}{2}\right) + \frac{2}{3}g_\perp \left(\frac{3\cos^2\theta_y - 1}{2}\right) + \frac{2}{3}g_{//} \left(\frac{3\cos^2\theta_z - 1}{2}\right) \right] \beta H \, S_Z$$

L'axe nématique est dans le plan x y, les propriétés de l'ion $Cu^{++}$ sont isotropes dans ce plan, aussi nous pouvons très bien supposer que l'axe directeur est porté par Ox.

$$S_y = \left\langle \frac{3\cos^2 \theta_y - 1}{2} \right\rangle = S_z = -\frac{S_x}{2}$$

Dans les conditions de mouvements rapides, on peut définir un facteur de Landé effectif ; $g_{eff}$ alors donné par la relation :

$$g_{eff} = \left(\frac{2}{3} g_\perp + \frac{1}{3} g_{//}\right) + \frac{1}{3} S_x (g_\perp - g_{//}) \qquad \text{(II.F.3.)}$$

Si T croît, $S_x$ diminue ; comme $g_\perp - g_{//} < 0$, $g_{eff}$ croît et tend à la limite vers $g_{isotrope}$.

Le tableau suivant, présente les résultats expérimentaux en fonction de la température, la colonne de droite donne les valeurs possibles du couplage

hyperfin $a_{eff}$ si l'on suppose que sa variation thermique est donnée par la même relation que celle de $g_{eff}$ en fonction de S (II.F.3)

| $T°_c$ | $g_{eff}$ | $S_x$ | $a_{eff}$ théorique |
|---|---|---|---|
| 177 | 2,097 | 0,557 | 32,7 Gauss |
| 178 | 2,0973 | 0,553 | |
| 180 | 2,0981 | 0,542 | |
| 182 | 2,100 | 0,517 | |
| 184 | 2,102 | 0,49 | |
| 186 | 2,1034 | 0,472 | |
| 188 | 2,1058 | 0,44 | |
| 189 | 2,108 | 0,41 | |
| 190 | 2,110 | 0,384 | 41 Gauss |
| 191 | 2,139 | 0 | 59 Gauss |

L'incertitude sur $S_x$ est évaluée à ± 0,03

DISCUSSION.

L'absence de toute structure ne favorise pas l'analyse quantitative des spectres. Nous disposons des renseignements suivants :

- Une raie unique dont le centre est fonction de la température et nous avons vu qu'il s'agit alors, probablement d'un effet de moyenne dû à des mouvements moléculaires rapides.

- Les raies ont une forme sensiblement symétrique ce qui exclut une forte participation à la largeur de raie de la contribution adiabatique qui dépend de la composante nucléaire $m_I$ (mécanisme de Mc Connell).

- Dans chaque phase, la largeur varie peu avec la température : de 177°C à 190°C la 1/2 largeur à mi-hauteur passe de 62,5 à 75 Gauss et dans la phase nématique (191°C, 210°C) elle reste sensiblement constante et égale à 100 Gauss.

Le passage nématique-isotrope s'accompagne donc d'un net élargissement.

- Par ailleurs, nous avons constaté que lorsque l'acide cinnamique fond le coefficient de surtension de la cavité résonante diminue brusquement ce qui doit correspondre à une certaine dissociation de l'acide cinnamique en phase liquide :

$$A\,COOH \rightarrow ACO_2^- + H^+$$

donnant lieu à une augmentation importante des pertes diélectriques dans l'échantillon aux fréquences où nous opérons (9120 MHz).

Il est donc possible que l'ion $Cu^{++}$ ne reste pas indéfiniment complexé dans la même molécule $(ACOO^-)_2\,Cu^{++}$, mais diffuse dans le milieu, dont tous les éléments sont identiques aux ligandes du complexe. Autrement dit, on aurait un échange chimique :

$$(A\,COO^-)_2\,Cu^{++} \rightleftarrows 2\,[(A\,COO^-)\,H^+]$$

On peut essayer de discuter qualitativement l'effet d'un tel échange sur le spectre R.P.E. en s'inspirant des théories de Kivelson[42]. Pour ceci nous assimilerons les processus (dissociation du complexe puis recombinaison) à des collisions fortes (perte de mémoire complète) se produisant en moyenne tous les $\tau_2$ secondes. Il faut comparer $\tau_2$ à l'intervalle de structure hyperfine $a_{eff}$.

α) Si $a_{eff}\,\tau_2 >> 1$, le nombre de processus est peu important et on obtient une structure hyperfine résolue, composée de raies de largeur $1/\tau_2$ ( Kivelson eq. 63).

β) Si $a_{eff}\,\tau_2 << 1$, la fréquence de dissociation est grande comparée à la fréquence du terme hyperfin ; c'est une situation comparable à celle du rétrécissement par échange. La structure hyperfine disparait et est remplacée par une raie unique de largeur

$$T_2^{-1} = a_{eff}^2\,\frac{I(I+1)}{3} \times \tau_2 \quad \text{(Kivelson eq. 70).}$$

A l'appui de cette hypothèse, signalons que les expériences de M. Messier sur les films de stéarate contenant à la fois des ions $Cu^{++}$ et des ions $Zn^{++}$ ont montré que les ions métalliques pouvaient facilement s'échanger entre chaînes et étaient extrèmement mobiles.

γ) Enfin si $a_{eff}\ \tau_2 \sim 1$, il n'existe pas de théorie simple pour ce cas intermédiaire, mais en extrapolant les résultats des cas α et β on voit qu'ils se raccordent qualitativement en ce point.

Il s'ensuit que dans tous les cas, que la structure hyperfine soit visible ou non, la largeur globale du spectre est toujours inférieure à $a_{eff}$ ou bien du même ordre. D'autre part, à partir du moment où la structure hyperfine a cessé d'être résolue, on s'attend à ce qu'une diminution de $\tau_2$ conduise (toutes choses égales par ailleurs) à une diminution de cette largeur globale du spectre (cf cas β).

Or il paraît raisonnable de penser que les processus de dissociation ionique sont d'autant plus faciles que la température est plus élevée : $\tau_2$ devrait donc être une fonction plus ou moins décroissante de la température - avec éventuellement une discontinuité (dans le sens d'une diminution) à la transition nématique -isotrope.

Comparaison avec l'expérience. $a_{eff}$ est de l'ordre de 33 à 59 Gauss selon T.

- Si nous analysons nos résultats dans l'hypothèse α (près de la limite $\alpha \to \gamma$), en supposant que la raie unique observée est en fait une superposition de raies hyperfines dont les distances mutuelles et la largeur sont comparables, et si nous gardons l'intervalle hyperfin comme paramètre libre, nous trouvons

à 177°C (phase nématique), a = 18,1 G, σ = 47 G.

à 191°C (phase isotrope), a = 33,6 G, σ = 60 G.

Les valeurs de la constante a ainsi obtenues sont inférieures aux valeurs $a_{eff}$ calculées, soit 33 et 59 Gauss.

Par ailleurs, la structure hyperfine ayant déjà cessé d'être résolue, la faible augmentation de la largeur entre 177 et 191° n'est peut-être pas très compatible avec l'hypothèse d'une diminution de $\tau_2$.

- Si nous analysons les résultats dans l'hypothèse β, nous trouvons

à 177°C une largeur σ = 62,5 G

à 191°C une largeur σ = 101 G

Dans ce cas la largeur de raie est donnée par $\sigma \propto a_{eff}^2\ \tau_2$. On peut attribuer son augmentation avec la température à l'augmentation de $a_{eff}$, la diminution de $\tau_2$ étant de son côté supposée non négligeable.

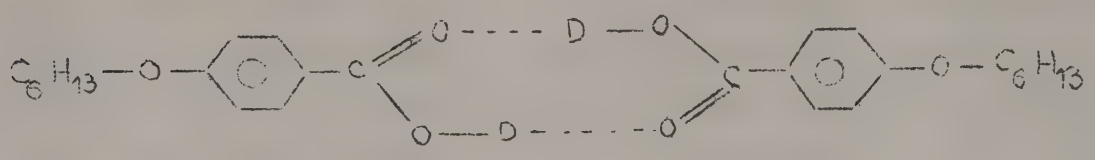
Ces résultats ne permettent pas d'arriver à une conclusion tout à fait nette, ils suggèrent que nous sommes probablement à la limite entre les régimes $\gamma$ et $\beta$ donc que

$$a_{eff}\,\tau_2 \sim 1 \quad \text{ou encore} \quad \tau_2 \sim 10^{-9}\ \text{sec}$$

Notons que cette valeur de $\tau_2$ est compatible avec l'hypothèse de mouvements moléculaires rapides entre les chocs, ceux-ci étant caractérisés par des temps $\tau_c \sim 10^{-10}$ sec. Elle est également compatible avec des pertes diélectriques importantes à 9120 MHz.

Pour terminer, on peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus par Deloche[43] sur l'acide hexyloxy benzoïque deutéré (P.H.B.A.d).

Dans ce mésatique, les molécules constituantes sont des dimères liés par des liaisons hydrogènes.



Les liaisons hydrogènes étant faibles, ces dimères peuvent se dissocier en monomères. Il y a donc un échange dimère-monomère qui module le gradient de champ électrique vu par le deutéron et contribue de ce fait à la relaxation du deutéron. Des mesures ultrasoniques montrent que le temps de vie des dimères (très supérieur à celui des monomères) est de l'ordre de $10^{-6}$ sec.

CONCLUSION.

Nous venons de voir que les complexes cuivriques formés à partir des acides saturés peuvent être pris comme marqueurs de spin dans les phases méso - morphes des cristaux liquides et en général dans tous les systèmes orientés; un joli exemple en est donné par les expériences faites par le groupe de M. Messier sur les couches minces de stéarate de cuivre et autres molécules[44]. Comme nous l'avons signalé, l'intérêt principal de ce choix des complexes cuivriques réside dans la grande anisotropie du facteur de Landé. Cette anisotropie ne laisse

aucune ambiguïté sur les hypothèses à faire lorsque le système est dans un cas limite (mouvements rapides ou lents). Dans un cas intermédiaire (stéarate-anisalazine), nous avons peut-être été trop ambitieux de vouloir fournir une analyse quantitative complète alors que les renseignements expérimentaux sont trop limités (un centre de gravité - un écart hyperfin - une distribution dissymétrique), mais cette étude prolonge les idées de Mc Connell sur les composés amphiphilliques et fournit des renseignements sur les mouvements moléculaires possibles.

Dans le cas du cinnamate de cuivre, que nous avons utilisé pour obtenir les variations thermiques des paramètres magnétiques, les spectres R.P.E. dans les phases liquides de son support (l'acide p-méthoxycinnamique) sont caractérisés par la suppression de la structure hyperfine. Nous avons donné une explication qualitative possible (dissociation du complexe puis recombinaison). Nous pensons que l'étude peut être reprise à partir d'un dérivé de l'acide benzoïque par exemple le p.hexyloxy dont la plage nématique est plus grande en température (90°C - 140°C) ce qui permettrait de faire des études plus systématiques sur les variations des largeurs de raie et de préciser les processus d'échange de l'ion $Cu^{++}$.

# BIBLIOGRAPHIE


1 - H.M. Mc Connell - J. Chem. Phys. 25, 709 (1956).

2 - N. Bloembergen, E. Purcell and R. Pound - Phys. Rev. 73, 679 (1948).

3 - G.E. Pake - Paramagnetic Resonance -(Ed. Benjamin) (1962).

4 - D. Kivelson - J. Chem. Phys. 27 1087 (1957).

5 - " " " 33 1094 (1960).

6 - R. Wilson and D. Kivelson - J. Chem. Phys. 44, 154, 169, 4440, 4445 (1966)

7 - S. Fujiwara and H. Hayashi - J. Chem. Phys. 43, 23 (1965).

8 - G. Nyberg - Mol. Phys. 17, 87 (1969).

9 - D.W. Atkins and D. Kivelson - J. Chem. Phys. 44, 169 (1966).

10 - G. Nyberg - Mol. Phys. 12, 69 (1967).

11 - M. Kato, H.B. Jonassen and J.L. Fanning - Chem. Reviews, 99, (1964).

12 - Handbook of Physics and Chemistry - CSA (1967).

13 - R.N. Rogers and G.E. Pake - J. Chem. Phys. 33, 1107 (1960).

14 - H.S. Falle, G.R. Luckurst, H. Lemaire, Y. Maréchal, A? Rassat, R. Rey - Mol. Phy. 11, 49, 1966.

16 - G.C. Fryberg and E. Gelerinter - J. Chem. Phys.

15 - P. Ferruti, D. Gill, M.A. Harpold and M.P. Klein - J. Chem. Phys. 50, 4545 (1969).

17 - C.F. Schwerdtfeger and P. Diehl - Mol. Phys. 17, 417 (1969).

18 - P. Diehl and C.F. Schwerdtfeger - Mol. Phys. 17, 423 (1969).

19 - R. Wilson and D. Kivelson - J. Chem. Phys. 44, 154 (1966).

20 - W.L. Hubbell and H. Mc Connell - Proc. Nat. Acad. Sci. 64, 20 (1969).

21 - " " " " " " 63, 16 (1969).

22 - D. Berchet, A. Hochapfel and P. Viovy - C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C 270 1065 (1970).

23 - R. Sartène - J. Chim. Phys. 68, 1233 (1971).

24 - R.S. Porter and J.F. Johnson - J. Chim. Phys. 66, 1826 (1962).

25 - B. Cabane and W.G. Clark - Phys. Rev. Letters, 25 91 (1970).

26 - P.G. de Gennes, Phys. Letters, 30a, 454 (1969).

27 - J.L. Kavanau - Structure and Function in Biological Membranes (Holden Day. Inc. San Francisco) (1965).

28 - G.F. Bryce - J. Phys. Chem. 70 3549 (1966).

29 - P.T. Manoharan and M.T. Rogers in E.S.R of metal complexes Ed. by Tech. Fu Yen (Adam-Hilger Ltd) (1969).

30 - J. Owen and J.H.M. Thornley - R.P.P. 24 673 (1966).

31 - A. Kawamori and I. Miyagawa - J. Chem. Phys. 55, 1336 (1971).

32 - a) A.E. Rimmer - Proc. Int. Conf. Mag. (Nottingham) (1964) p. 337.

b) J. Hubbard, D.E. Rimmer and F.R.A. Hopgood - Proc. Phys. Soc. 88 13 (1966).

c) E. Simanek, K.A. Muller - J.P.C.S. 31 1027 (1970).

33 - J.A. Mc Millan, N.S. Dixon and T. Halpern - J. Chem. Phys. 55, 452 (1971)

34 - Référence 6 page 4448.

35 - L.D. Rollman and S.I. Chan in E.S.R. of metal complexes (Ed by Teh Fu Yen Adam-Hilger Ltd) (1969).

36 - E. Simanek and R. Orbach - Phys. Rev. 145, 191 (1966).

37 - R. Alvo and R. Orbach - Phys. Rev. 164, 284 (1967).

38 - Dreybrodt - Sibler - Journal de Physique 28 (Colloque $C_4$) 89 (1967).

39 - J.C. Fayet - Thèse Université de Paris (1968).

40 - M. Cagnon - Résultats non publiés.

41 - C. Kittel - Introduction to Solid State Physics - Wiley and Sons) p.152 (1957).

42 - D. Kivelson - J. Chem. Phys. 33 1094 (1960).

43 - Deloche - Thèse 3ème Cycle Université de Paris (1971).

44 - J. Messier et G. Marc - Journal de Physique 32, 799 (1971).

# C H A P I T R E  III -

## COUPLAGES D'ECHANGE DANS LES MOLECULES ORGANIQUES.

III A - INTRODUCTION.

IIIB - COUPLAGES DIRECTS. EXEMPLE DU DIMERE STEARATE DE CUIVRE.

IIIC - COUPLAGES INDIRECTS DANS LES MOLECULES CONJUGUEES.

IIIC. 1 - Forme du couplage indirect

IIIC. 2 - Formes asymptotiques du couplage dans les polyènes cycliques ou linéaires de grandes dimensions.

IIIC. 3 - Applications à 2 exemples concrets tirés de la littérature.

IIID - ETUDE THEORIQUE DU SPECTRE R. P. E. D'UN SYSTEME OU 3 IONS $Cu^{++}$ SONT COUPLES PAR ECHANGE.

---

### IIIA - INTRODUCTION

Nous savons que les complexes cuivriques renfermant un seul ion, ont fait l'objet d'un grand nombre d'études. Beaucoup moins se rapportent aux complexes à 2 (ou plusieurs) centres paramagnétiques où une interaction d'échange intramoléculaire existe entre les spins non appariés. La classification de ces composés peut être la suivante :

1 - L'interaction magnétique Cu-Cu est due à une liaison directe entre les ions cuivriques. Les composés les plus étudiés qui appartiennent à cette catégorie sont les sels des acides carboxyliques, et ils possèdent en général une structure de dimère. L'acétate monohydraté en est l'exemple type, il est représenté

par la formule

$$H_2O \longrightarrow Cu(O.C(CH_3).O)_4\ Cu \longleftarrow H_2O$$

Kato, Jonassen et Fanning ont recensé une bonne centaine de tels composés[1].

Le dimère se distingue de l'usuel monomère par l'apparition d'un antiferromagnétisme dans lequel l'état fondamental est un singulet, l'état triplet se trouvant à une énergie égale à J au-dessus de ce fondamental.

A proprement parler, le couplage entre les paires d'ions n'a pas une origine magnétique mais provient du principe d'exclusion de Pauli et de l'interaction électrostatique entre les électrons du système total.

Figgins et Martin[2] [3] suggèrent que le couplage s'effectue à partir d'une liaison δ par un recouvrement latéral des orbitales $d_{x^2 - y^2}$. Pour expliquer la valeur de J (typiquement $\sim 300\ cm^{-1}$), Ross et Yates[4] [5] accordent à cette liaison quelques pour cents de caractère σ $(dz^2 - dz^2)$. Forster et Balhausen[6] traitent le problème en termes d'orbitales moléculaires sur la base d'une forte liaison σ ; récemment Jotham et Kettle[7] [8] ont réexaminé l'interaction métal-métal dans l'acétate cuivrique et ils sont arrivés à des conclusions encore différentes.

La nature exacte de la liaison Cu-Cu n'est donc pas à l'heure actuelle parfaitement connue; nous ne nous sommes pas penchés sur cette question mais à l'occasion de nos études en phase liquide des complexes formés à partir des acides carboxyliques (Chapitre II), nous avons eu la possibilité de mesurer les paramètres magnétiques des dimères du stéarate de cuivre dans une phase polycristalline et ceci avec une précision au moins comparable à celle obtenue pour un échantillon monocristallin. Ce sera l'objet du paragraphe B.

2 - Le deuxième type d'interaction qui intervient lorsque les atomes métalliques sont plus éloignés et l'échange isotrope faible ou négligeable, est l'interaction dipole dipole.

$$\mathcal{H}_d = \frac{\beta^2}{r^3}\left[(\tilde{g}_1 \vec{S}_1)(\tilde{g}_2 \vec{S}_2) - 3\{(\tilde{g}_1 \vec{S}_1)\vec{r}_o\}\{(\tilde{g}_2 \vec{S}_2)\vec{r}_o\}\right]$$

où $\vec{r}_o$ est le vecteur unitaire de l'axe qui relie les dipoles 1 et 2. L'interaction dipolaire est anisotrope et a pour ordre de grandeur $0{,}04 cm^{-1}$ pour $r_o = 3$ Å.

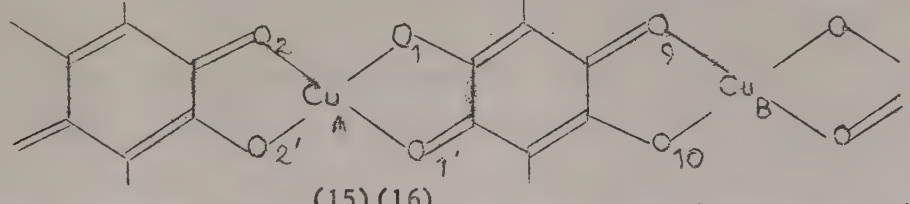
Le traitement de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_d$ et son influence sur les spectres

R. P. E. des complexes cuivriques en solution liquide ont fait l'objet d'une série d'articles de Smith, Pilbrow, Boas et al [9] à [13]. Par simulation du spectre expérimental sur ordinateur, ils ont calculé les distances Cu-Cu dans divers dimères notamment de l'acide citrique, malique, tartrique, etc... ces distances sont de l'ordre de 3 à 5 Å. A ces distances, il peut exister un couplage d'échange direct ou même indirect à courte portée, soit $J\vec{S}_1 \vec{S}_2$, mais en fait sur leurs spectres reconstitués, ils n'observent aucune manifestation d'échange isotrope.

L'effet du couplage dipolaire est d'élargir la raie $\Delta M = 1$ et par suite de supprimer toute structure hyperfine. Ces auteurs observent également la transition $\Delta M = 2$ dont l'intensité relative par rapport à la transition $\Delta M = 1$ varie de 6 % à 1‰ selon r.

3 - La troisième catégorie comprend les composés à 2 (ou plus) ions cuivriques reliés par un couplage d'échange indirect à grande distance $\mathcal{H}_{AB} = J_{AB} \vec{S}_A \vec{S}_B$. A notre connaissance, les deux seuls exemples expérimentaux où la distance Cu-Cu est suffisamment grande pour qu'on puisse négliger tout couplage d'échange direct ou à courte portée ou dipolaire et où la valeur de J est connue avec une bonne précision sont les suivants :

- les polychélates linéaires de la molécule 2-5 dihydroxybenzoquinone,



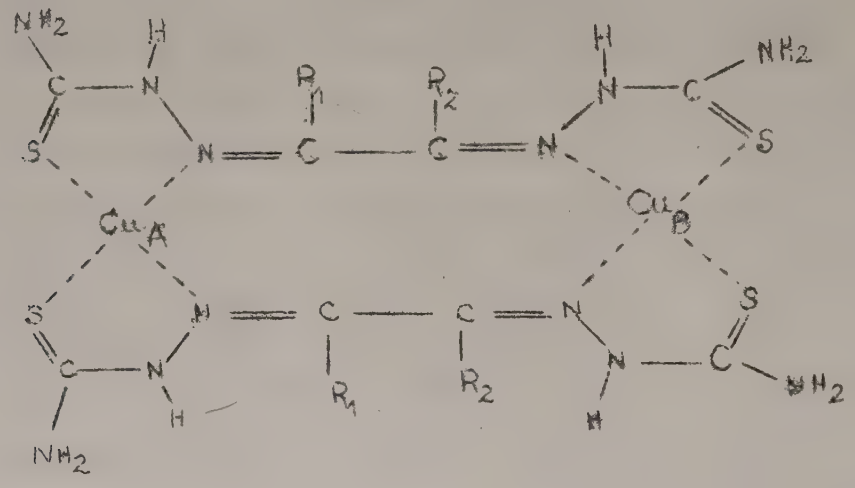

sur ces composés, Kobayashi et al [15][16] ont trouvé une interaction d'échange de $J_{AB} \simeq 10$ à $17 cm^{-1}$.

En fait, cette estimation est obtenue à partir du modèle d'Ising pour une chaine linéaire antiferromagnétique avec un couplage $J_{AB} S_{AZ} S_{BZ}$ entre premiers voisins. $J_{AB}$ est alors relié à $T_m$ (température du maximum de la susceptibilité) par $kT_m = J_{AB}/2$ (17 figure 15). Par contre dans le modèle d'Heisenberg avec un couplage $J_{AB} \vec{S}_A \vec{S}_B$ entre premiers voisins, on a (18 eq. 4.2) $kT_m = 1{,}282 \left(\frac{J_{AB}}{2}\right)$ d'où $J_{AB} \sim 15$ à $26\ cm^{-1}$ valeur plus vraisemblable, car les propriétés des ions $Cu^{++}$ sont à très peu près isotropes $\left(\frac{g_{//} - g_{\perp}}{g} \sim 0{,}2\right)$. Les études expérimentales de Griffiths [19] sur $Cu(NH_3)_4 SO_4, H_2O$ et de Kodata [20] sur K Cu $F_3$ montrent que

le modèle d'Heisenberg est préférable pour traiter l'antiferromagnétisme linéair des chaînes cuivriques.

- Parmi les divers complexes cuivriques où les atomes voisins de $Cu^{++}$ sont deux atomes d'azote et deux atomes de soufre, Blumberg et Peisach[21] ont mis en évidence un dimère dont l'agent chélatant est la molécule dicarbonyl-bis (thiosemicarbazone) ou K. T. S. Sur le composé Cu : K. T. S. en solution acide, ils observent une variation de l'amplitude du signal R. P. E. en fonction de la température qui correspond à la population d'un état triplet avec une séparation en énergie singlet-triplet de $16cm^{-1}$.

D'autre part, les spectres optiques de la forme monomère et de la form dimère sont différents, ce qui conduit à penser que les atomes de $Cu^{++}$ sont séparés par des liaisons non saturées dans un arrangement distinct de celui qui existe dans le monomère. Blumberg et Peisach suggèrent pour ce dimère, la structure suivante :



Dans ces deux exemples, les deux ions A et B sont reliés par une molécule organique contenant des électrons délocalisés $\pi$ qui donnent naissance au couplage $J_{AB}$. On doit remarquer que Forster et Balhausen[6] dans le cas de l'acétate dimérique puis Martin et Waterman pour le complexe formate tétrahydraté : $Cu^{++}$ suggèrent qu'à l'interaction directe doit s'ajouter une interaction de super-échange à travers les ponts formés par les atomes d'oxygène. L'analyse de Martin et Waterman reste très qualitative. Pour la migration d'un électron, ils pensent à un chemin $\pi$ utilisant les orbitales $d_{xz}$ ou $d_{yz}$ de $Cu^{++}$ et les orbitales $2p_\pi$ du radical $HCOO^-$ et à un chemin $\sigma$ ($3\,d_{x^2-y^2}$ (Cu) - $2\,sp^2$ (O) - $2sp^2$ (C) - $2sp^2$ (O) - $3d_{x^2-y^2}$(Cu) ) qu'ils estiment d'ailleurs peu probable.

Pour notre part, nous avons centré notre travail sur l'étude des couplages à grande distance par l'intermédiaire des électrons $\pi$ délocalisés. Notre propos sera de montrer (paragraphe C) que l'on peut effectivement prévoir d'une manière quantitative, l'existence de tels couplages d'échange entre ions paramagnétiques chélatés dans une molécule organique conjuguée.

Enfin, au paragraphe D, nous faisons l'étude théorique du spectre R. P. E. d'un système magnétique où 3 ions $Cu^{++}$ sont reliés par échange. Cette analyse a été entreprise en liaison avec la recherche et l'identification des complexes de la molécule 2', 3, 4 trihydroxychalcone, à laquelle sera consacré le Chapitre IV.

## IIIB - EXEMPLE DE COUPLAGE DIRECT. LE DIMERE STEARATE DE CUIVRE.

La structure de ce dimère doit être identique à celle du dimère acétique ; celle-ci est donnée par Van Niekerk et Schoening[27] : 4 ponts $COO^-$ lient les atomes de cuivre dont la distance est de 2,64 Å, la distribution des ligandes autour de chacun d'eux est approximativement un octaèdre. La distance des 2 plans $O_4$ est de 2,20 Å. (Fig. 1).

En solution aqueuse, alcoolique ou de pyridine, le dimère se forme et existe simultanément avec la forme monomère. Le rapport dimère-monomère évolue dans le sens eau < pyridine < éthanol (fig. 2) ce qui correspond bien à la référence (1 p. 112).Nous avons remarqué que dans une solution hydroalcoolique (1 : 1), le dimère ne se forme pas. Nous avons également constaté qu'entre l'acétate, le laurate et le stéarate, il n'y a pas de variation des paramètres magnétiques dans un même solvant, ce que nous avions vérifié pour la forme monomère au chapitre II. B. Enfin, après évaporation du solvant pyridine*, le dimère présente une structure hyperfine parfaitement résolue et nous ferons la mesure des paramètres sur ce dernier spectre.

### IIIB. 1 - Mesure du couplage d'échange à partir de l'intensité du spectre R. P. E.

L'intensité du signal R. P. E décroit, fortement avec la température, cette variation est en accord avec la dépendance en température de la susceptibilité magnétique, formulée par Bleaney et Bowers[23] :

---

*Les spectres R. P. E. correspondants ont été enregistrés par Mr Marc (LERA CEN Saclay) que nous remercions vivement.

$$\chi \alpha \frac{1}{T} \left(1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{J}{kT}\right)\right)^{-1}$$

La mesure de J à partir de la susceptibilité ne peut donner des résultats très précis que lorsque l'échantillon est exempt de l'espèce monomère dont la susceptibilité suit la loi de Curie. La R. P. E ne présente pas cette limitation.

Nous avons relevé les intensités relatives du signal de résonance entre 85°K et 200°K, on peut leur faire correspondre une courbe de variation des populations (singulet-triplet) avec J = 385°K soit J = 270 $cm^{-1}$ (fig. 3). L'erreur est de ± 10 $cm^{-1}$, due notamment à l'imprécision de mesure de la température ( ± 2°). Cette valeur de J est en accord avec la valeur mesurée par Martin et Waterman[24] sur le dimère stéarique ( J = 278 $cm^{-1}$).

- Structure du spectre R. P. E.

La mesure des paramètres magnétiques des dimères acétiques a été initialement faite par Bleaney et Bowers[23] puis par Abe et Schimada[25], les mesures les plus précises sont celles de Kokoska[26 a] à partir de paires Cu-Zn (dont le spin effectif est $\frac{1}{2}$) dans l'acétate de cuivre monohydraté et celles de Kawamori[26 b] sur les centres paramagnétiques obtenus par irradiation de monocristaux d'acétate de cuivre monohydraté.

L'Hamiltonien choisi pour le dimère comprend une interaction purement isotrope $J \vec{S}_1 \vec{S}_2$ qui couple les deux spins $\frac{1}{2}$ pour former un singulet fondamental S = 0 et un triplet S = 1. Il faut lui ajouter une interaction axiale de même symétrie que l'environnement $DS_z^2$ avec D << J, plus une petite contribution rhomboédrique $E (S_{x^2} - S_{y^2})$ avec E << D.

L'interaction hyperfine : $A \vec{S}_1 \vec{I}_1 + A \vec{S}_2 \vec{I}_2$ peut s'écrire :

$$\frac{A}{2} (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) (\vec{I}_1 + \vec{I}_2) + \frac{A}{2} (\vec{S}_1 - \vec{S}_2) (\vec{I}_1 - \vec{I}_2)$$

A l'intérieur du triplet, le deuxième terme est nul ou négligeable. Comme $I_{1z} + I_{2z}$ peut prendre les valeurs 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, la structure hyperfine se composera de 7 raies espacées de $\frac{A}{2}$ et d'intensité variant comme 1: 2: 3: 4: 3: 2: 1.

Les figures 4 et 5 montrent le spectre de poudre du dimère stéarique, il comporte deux raies extrêmes (419 Gauss et 5936 Gauss) sur lesquelles une structure hyperfine est présente. Vu leurs faibles intensités et le fait que

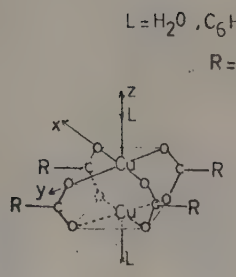



Fig. III. 1

Représentation schématique du dimère stéarique.

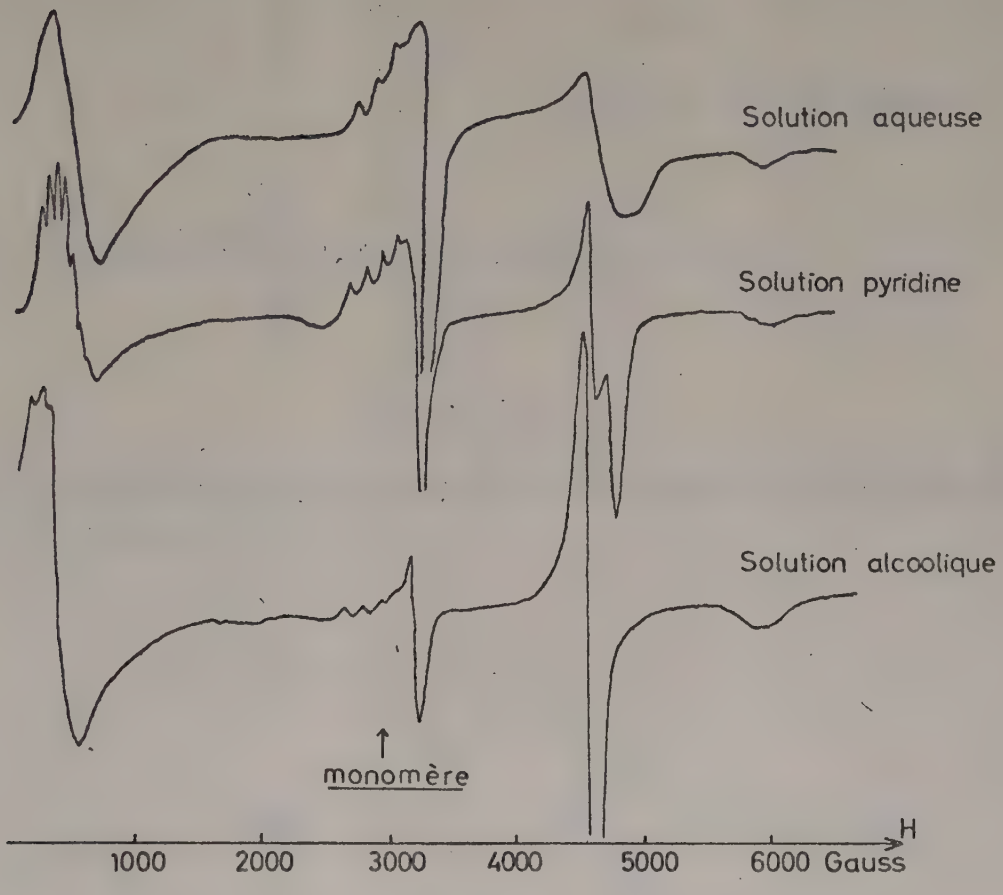



Fig. III. 2

Evolution du spectre R.P.E. et du rapport dimère-monomère selon le solvant utilisé.

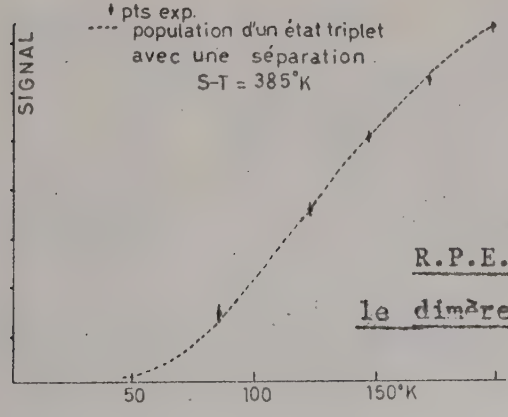



Fig. III. 3

Variation de l'intensité du signal
R.P.E. en fonction de la température, po
le dimère stéarique.

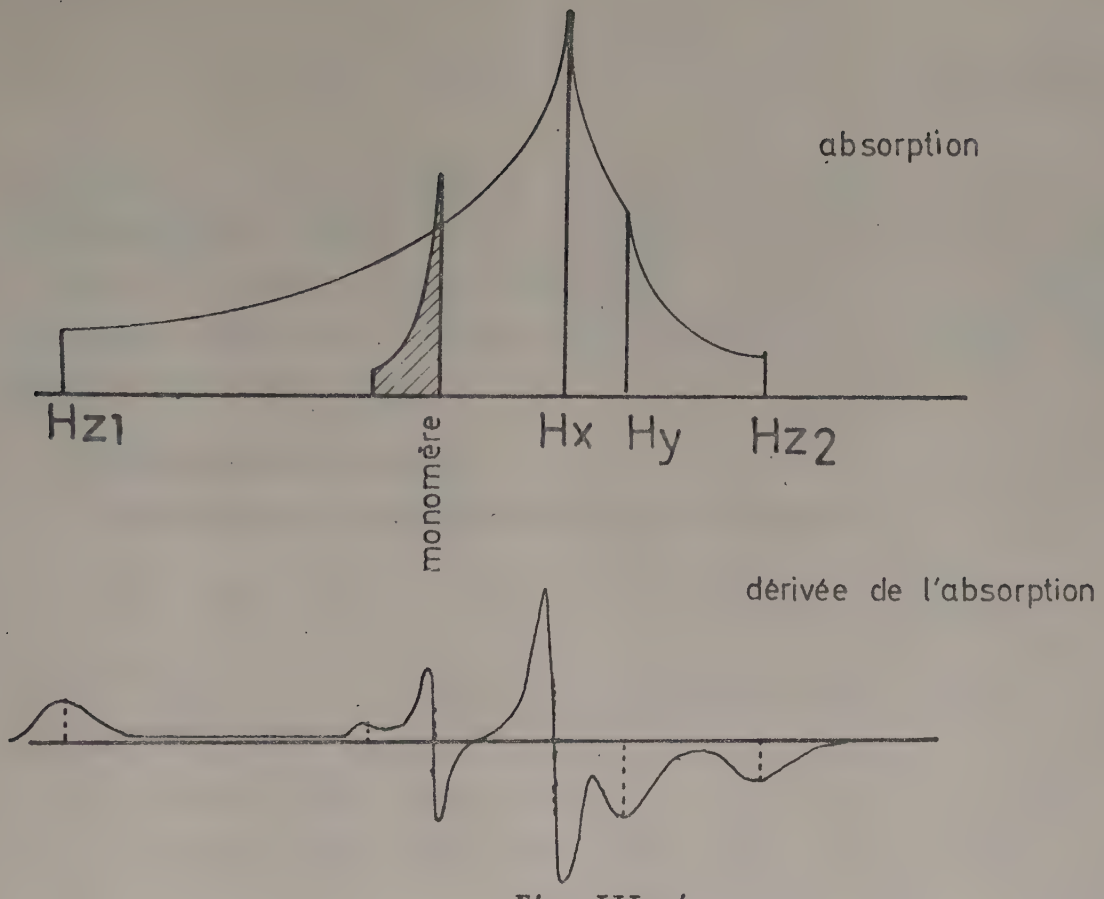



Fig. III. 4

Représentation schématique du spectre R.P.E. du complexe stéarate de cuivre (monomèr
+ dimère) dans une poudre ou un verre.

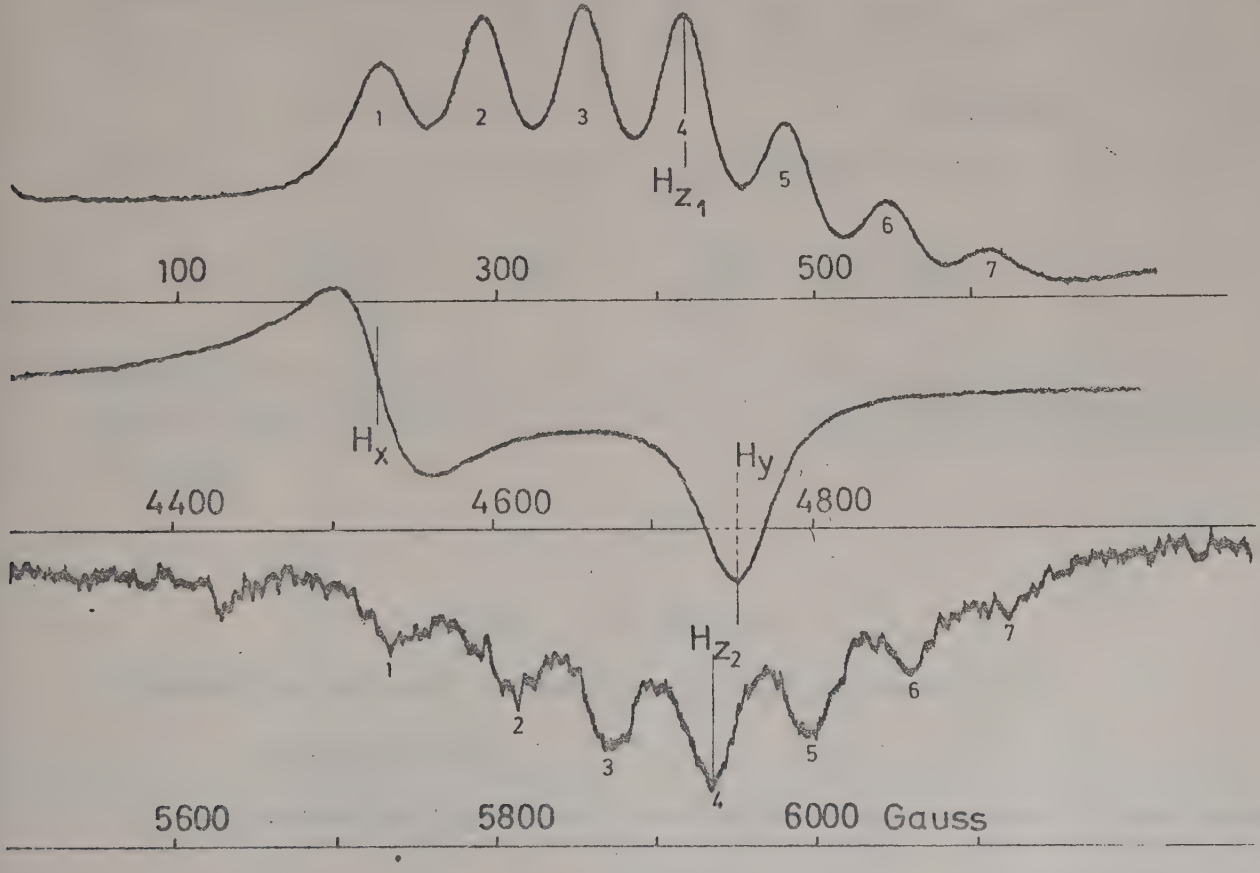



Fig. III. 5

Spectre R.P.E. expérimental du dimère stéarique dans la pyridine.

partie parallèle H ∿ 400 et 6000 Gauss
partie perpendiculaire H ∿ 4500 - 4800 Gauss.

$A \simeq \frac{a_{//}}{2}$ ($a_{//}$ : écart hyperfin du monomère), on en déduit qu'elles correspondent aux molécules du dimère pour lesquelles la direction de $\vec{H}$ est parallèle à l'axe Oz. La partie centrale correspond au signal R. P. E du monomère et les raies vers 4500 Gauss à la contribution des molécules de dimères telles que le champ H soit dans le plan xy

$\vec{H}$ parallèle à l'axe Oz.

L'Hamiltonien effectif du triplet S = 1 s'écrit :

$$\mathcal{H} = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta H_z g_z S_z + A_z S_z (I_{1z} + I_{2z})$$

Selon Bleaney[23] : $D \sim 0{,}35\ cm^{-1}$, $E \sim 0{,}01\ cm^{-1}$ $g_z \sim 2{,}42$

Les niveaux d'énergie sont les suivants :

$$W_1 = D + (E^2 + g_z^2\ \beta^2 H^2)^{1/2}$$

$$W_2 = D - (E^2 + g_z^2\ \beta^2 H^2)^{1/2}$$

$$W_3 = 0$$

$H_{z1} = 419$ Gauss $\Longleftrightarrow$ $h\nu = W_3 - W_2 = D - (E^2 + g_z^2\ \beta^2 H_{z1}^2)^{1/2}$

$H_{z1} = 5936$ Gauss $\Longleftrightarrow$ $h\nu = W_2 - W_3 = (E^2 + g_z^2\ \beta^2 H_{z2}^2)^{1/2} - D$

$\nu = 9132$ MC/S $\Longrightarrow$ $h\nu = 0{,}3044 cm^{-1}$

comme $E \ll g_z\ \beta H_{z1}$ et $g_z\ \beta H_{z2}$, on obtient :

$$g_z = \frac{2h\nu + \varepsilon}{\beta(H_{z2} - H_{z1})} \qquad \text{avec} \quad \varepsilon = \frac{E^2}{2g_z\ \beta H_1} - \frac{E^2}{2g_z\ \beta H_2}$$

La correction apportée par $\varepsilon$ est faible, elle est comprise entre 9 et $3.10^{-4}\ cm^{-1}$ pour E compris entre $10^{-2}$ et $5\ 10^{-3}\ cm^{-1}$, en fait nous mesurerons $E = 6.10^{-3} cm^{-1}$, on obtient :

$$g_z = 2.367 \pm 0{,}002$$

$$D = 0{,}3511 \pm 0{,}0007\ cm^{-1}$$

L'imprécision provient seulement des erreurs de mesure de H.

Ecart hyperfin

Les structures hyperfines en bas et haut champ montrent 7 raies équidistantes

et espacées en principe de :

$$\frac{A_z}{2} = 64{,}5 \text{ Gauss} \Rightarrow A_z = 142{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Remarquons que par rapport au monomère en solution dans la pyridine ($g_{//} = 2.292$ et $a_{//} = 172 \cdot 10^{-4}$ cm$^{-1}$), les valeurs des paramètres magnétiques ont varié. Dans le dimère (fig. 1), le deuxième ion $Cu^{++}$ créé au niveau du premier un champ cristallin supplémentaire qui modifie les paramètres $\tilde{g}$ et $\tilde{a}$.

H parallèle au plan xy

On n'observe aucune structure hyperfine, il n'est donc pas possible de mesurer $A_\perp$. Bleaney a montré (réf. 23 page 454) que pour $\vec{H} // x$ et $\vec{H} // y$, les niveaux d'énergie se déduisent de ceux obtenus pour $\vec{H} // z$ en remplaçant d'une part,

$$D \text{ par } \frac{1}{2}(-D + 3E) \quad \text{et} \quad E \text{ par } \frac{1}{2}(D + E), \quad \text{d'autre part}$$

$$D \text{ par } -\frac{1}{2}(D + 3E) \quad \text{et} \quad E \text{ par } \frac{1}{2}(D - E)$$

soit $$h\nu = \frac{-D + 3E}{2} + \sqrt{\left(\frac{D + E}{2}\right)^2 + g_x^2 \beta^2 H_x^2} \qquad H_x = 4529 \text{ Gauss}$$

$$h\nu = \frac{-D - 3E}{2} + \sqrt{\left(\frac{D - E}{2}\right)^2 + g_y^2 \beta^2 H_y^2} \qquad H_y = 4\,751 \text{ Gauss}$$

selon le signe de E, on doit permuter $g_x H_x$ avec $g_y H_y$

La résolution donne directement $$E = \frac{\beta^2 (g_y^2 H_y^2 - g_x^2 H_x^2)}{(h\nu_o + \frac{2D}{3})}$$

$g_x$ et $g_y$ ne sont pas connus, mais on peut prendre une valeur moyenne, 2,07 par exemple ; à une erreur de 0,02 sur $g_x$ ou y, il correspond une incertitude $\delta E < 5 \cdot 10^{-4}$ cm$^{-1}$ qui est faible.

Le calcul numérique donne :

$$E = 0{,}006 \pm 0{,}0005 \text{ cm}^{-1}$$
$$g_x = 2{,}062 \pm 0{,}004$$
$$g_y = 2{,}066 \mp 0{,}004$$

La comparaison de ces résultats, avec ceux déjà publiés pour les dimères ayant la même structure, figurent dans le tableau suivant.

TABLEAU I

| | $g_z$ | $g_x$ | $g_y$ | $A_z$ $10^{-4}$ $cm^{-1}$ | D $cm^{-1}$ | E $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| eaney - Bowers [23] | | | | | | |
| $_2(CH_3CO_2)_4$ $2H_2O$ | 2,42 ± 0,03 | 2.08±0,03 | 2,08±0,03 | ∿ 160 | 0,34±0,03 | 0,01±0,005 |
| e Schimada [25] | | | | | | |
| $_2(CH_3CO_2)_4$ $2H_2O$ | 2,344 ± 0,01 | 2,053±0,005 | 2.093±0,005 | 160 | 0,34±0,005 | 0,007±0,003 |
| $_2(C_2H_5CO_2)_4$ $2H_2O$ | 2,352 ± 0,01 | 2,097±0,005 | 2,095±0,005 | | | |
| koska et al [26a] | | | | | | |
| $Cu(CH_3CO_2)_4$ $2H_2O$ | 2,344 ± 0,005 | 2,052±0,007 | 2,082±0,007 | 147±6 | | |
| wamori et al [26b] | | | | | | |
| ntre 1 | 2,364 ± 0,001 | 2,047±0,001 | 2,086±0,001 | 126,8 ±1 | | |
| ntre 2 | 2,387 ± 0,002 | 2,069±0,002 | 2,062±0,002 | 131,4 ±1 | | |
| ce travail | | | | | | |
| $_2(CH_3-(CH_2)_{16}CO_2)_4$ 2Py | 2.367 ± 0,001 | 2,062±0,004 | 2,066±0,004 | 142,5±0,5 | 0,351±0,00004 | 0,006±0,0005 |

## IIIC - COUPLAGES INDIRECTS DANS LES MOLECULES ORGANIQUES.

C. 1 1 - Forme du couplage indirect

2 - Non validité de la contraction d'Unsöld

C. 2 - Couplages indirects à grande distance dans les polyènes cycliques ou linéaires à très grand nombre d'atomes.

1 Expressions générales du facteur de polarisation

a) Polyène cyclique non alterné

b) Polyène cyclique alterné

2 - Expressions analytiques et calculs des formes asymptotiques du couplage.

C. 3 - Calcul du couplage indirect entre deux ions $Cu^{++}$ complexés par une molécule organique. Application à deux exemples concrets.

1 - Expression des intégrales d'échange en fonction des paramètres de covalence.

2 - Calculs des valeurs numériques des intégrales d'échange entre l'ion $Cu^{++}$ et un électron $\pi$.

3 - Calcul numérique du facteur de polarisation.

---

Comme nous l'avons déjà vu au paragraphe A 3, les mesures de susceptibilité magnétique sur les polychélates de la molécule 2-5 dihydroxybenzoquinone (15)(16) ; de même que la variation de l'amplitude du signal R. P. E d'un dimère Cu : K. T. S (21), en fonction de la température, suggèrent le fait suivant :

Si deux ions $Cu^{++}$ (A et B) sont chélatés dans une molécule, contenant des électrons délocalisés $\pi$ ; il existe alors entre ces ions un couplage d'échange indirect :

$$\mathcal{H}_{AB} = J_{AB} \vec{S}_A \vec{S}_B$$

Pour le premier exemple $J_{AB}$ = 15 à 26 $cm^{-1}$, pour le deuxième $J_{AB}$ = 16 $cm^{-1}$.

Nous nous proposons ici, de montrer que l'on peut effectivement prévoir de tels couplages d'échange.

Dans une première partie (§ 1), nous trouverons que la quantité $J_{AB}$ peut être reliée d'une part aux caractéristiques des orbitales moléculaires des électrons $\pi$, d'autre part aux interactions d'échange d'un électron $\pi$ avec chacun des deux centres paramagnétiques $M_A$ ou $M_B$ lorsque l'électron $\pi$ se trouve sur un atome du système conjugué adjacent à $M_A$ ou $M_B$.

Nous rappelons en passant que la contraction d'Unsöld, quelquefois utilisée dans ce genre de problèmes (étude des couplages indirects entre protons) conduit à des résultats incorrects.

Dans le § 2, nous étudions de façon générale la variation de $J_{AB}$ en fonction de la distance pour des polyènes cycliques ou linéaires de très grandes dimensions, alternés ou non. Bien que ces considérations ne présentent pas un très grand intérêt pratique, elles permettent de comparer le comportement des couplages à grande distance dans le cristal à une dimension que constitue le polyène et dans les cristaux à trois dimensions où ces problèmes ont été étudiés par Ruderman et Kittel[27] et Bloembergen et Rowland[28] (voir aussi[29]).

Dans le paragraphe 3, nous entreprenons un calcul à partir des premiers principes de $J_{AB}$ dans le polymère dihydroxybenzoquinone : $Cu^{++}$ et dans le dimère K. T. S. : $Cu^{++}$. Nous serons conduits à évaluer d'une part, les intégrales d'échange entre un électron $\pi$ et un ion $Cu^{++}$, d'autre part, à faire un calcul de Hückel sur les électrons $\pi$ de ces molécules. Les résultats théoriques sont du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux, ce qui doit être considéré comme très satisfaisant vu les approximations faites dans cette étude.

## IIIC. 1 - FORME DU COUPLAGE INDIRECT.

Considérons deux ions de transition $M_A$ et $M_B$ de spin $\vec{S}_A$ et $\vec{S}_B$ accrochés à une molécule conjuguée diamagnétique (c'est à dire possédant des électrons $\pi$ délocalisés constituant des couches pleines). Nous supposons que l'entourage de l'ion $M_A$ comporte des atomes p participant au système conjugué, et l'entourage de $M_B$ des atomes q participant au même système, les ensembles p et q étant distincts puisqu'on s'intéresse à des couplages à grande distance. Nous faisons de plus l'hypothèse que lorsqu'un électron $\pi$ de spin $\vec{s}$ se trouve sur un atome p, il est couplé par échange avec le spin $\vec{S}_A$ de $M_A$, avec un Hamiltonien d'échange :

$$\mathcal{H}_p = J_p \, \vec{S}_A . \vec{s} \; | \phi_p > < \phi_p |$$

($|\phi_p><\phi_p|$) opérateur de projection sur l'orbitale atomique $|\phi_p>$ de p qui participe au système conjugué ).

De même lorsqu'il se trouve sur un atome q il est couplé à $\vec{S}_B$ par :

$$\mathcal{H}_q = J_q \vec{S}_B.\vec{s} \; |\phi_q><\phi_q|$$

Les électrons π étant délocalisés, vont pouvoir induire entre les spins $\vec{S}_A$ et $\vec{S}_B$ un couplage indirect analogue au couplage entre protons étudié par de nombreux auteurs (30 à 34).

Après application, des perturbations à l'ordre 2 ce couplage peut se mettre sous la forme d'un Hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}_{AB} = \sum_{pq} \mathcal{H}_{pq}$$

avec

$$\mathcal{H}_{pq} = J_p J_q \sum_n \left(\frac{1}{E_o - E_n}\right) \left\{ <\Psi_o| \{\vec{S}_A.\vec{s}\} |\phi_p><\phi_p| \} |\Psi_n><\Psi_n| \{\vec{S}_B.\vec{s}\} |\phi_q><\phi_q| \} |\Psi_o> + c.c \right\}$$

où

- l'on intègre que par rapport aux variables relatives aux électrons π
- $|\Psi_o>$ est l'état fondamental diamagnétique de la molécule
- les $|\Psi_n>$ sont des états excités obtenus par transfert d'un électron π d'une couche pleine i à une couche vide 1.
- $|\Psi_o>$ et $|\Psi_n>$ sont des déterminants de Slater d'orbitales moléculaires $\psi_j$, ellesmêmes combinaisons linéaires de N orbitales atomiques $\phi_r$ (que nous supposerons orthonormées) : $\psi_j = \sum_j a_{jr} \phi_r$.

Le calcul de $\mathcal{H}_{pq}$ à partir de ces déterminants de Slater est fort compliqué (30)(31)(32). Il peut être grandement simplifié si l'on utilise pour traiter les électrons π le formalisme de la deuxième quantification. Pour ceci on établit la correspondance ((35) p. 112) et (36).

$$\mathcal{H}_p \rightleftarrows J_p \{\frac{1}{2} S_A^- C^*_{p+} C_{p-} + \frac{1}{2} S_A^+ C^*_{p-} C_{p+} + S_A^z \times \frac{1}{2}(n_{p+} - n_{p-})\}$$

$$\mathcal{H}_q \rightleftarrows J_q \{\frac{1}{2} S_B^- C^*_{q+} C_{q-} + \frac{1}{2} S_B^+ C^*_{q-} C_{q+} + S_B^z \times \frac{1}{2}(n_{q+} - n_{q-})\}$$

$$\psi_{j\sigma} \rightleftarrows \sum_r a_{jr} C^*_{r\sigma} \mid 0 > \equiv d^*_{j\sigma} \mid 0 >$$

$$\Psi_o \rightleftarrows \prod_{\substack{\sigma \\ j\,\text{occ}}} d^*_{j\sigma} \mid 0 > = d^*_{1+} d^*_{1-} \cdots d^*_{i+} d^*_{i-} \cdots \quad d^*_{n+} d^*_{n-} \mid 0>$$

$$\Psi_n \rightleftarrows d^*_{1+} d^*_{1-} \cdots d^*_{\ell\sigma'} d^*_{i-} \cdots d^*_{n+} d^*_{n-} \mid 0 >$$

(par exemple)

où :

- $C^*_{p\sigma}$, $C_{p\sigma}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin dans l'orbitale atomique p

- $n_{p\sigma} = C^*_{p\sigma} C_{p\sigma}$

- $d^*_{j\sigma}$, $d_{j\sigma}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation relatifs à l'orbitale moléculaire j

- $|0>$ est le vide.

On peut aisément montrer que :

$$<\Psi_{i\to\ell} \mid C^*_{p\sigma'} C_{p\sigma} \mid \Psi_o > = a^*_{\ell p} a_{ip} \delta_{\sigma_o \sigma} \delta_{\sigma'_o \sigma'}$$
$$\sigma_o \to \sigma'_o$$

d'où l'on déduit sans difficulté :

$$\mathcal{H}_{pq} = J_p J_q \sum_{\substack{i\,\text{occ} \\ \ell\ \text{vide}}} \text{Re}\{\frac{a^*_{\ell p} a_{ip} a^*_{iq} a_{\ell q}}{E_i - E_\ell}\} \vec{S}_A . \vec{S}_B = \underline{J_{pq} \vec{S}_A . \vec{S}_B}$$

avec

$$J_{pq} = J_p J_q I_{pq} \quad \text{et} \quad I_{pq} = \sum_{\substack{i\,\text{occ} \\ \ell\ \text{vide}}} \text{Re}\{\frac{a^*_{\ell p} a_{ip} a^*_{iq} a_{\ell q}}{E_i - E_\ell}\}$$

et

$$\boxed{J_{AB} = \sum_{p,q} J_{pq}}$$

$J_p$, $J_q$ sont des caractéristiques locales de l'environnement de l'ion M. Au contraire $I_{pq}$ renferme tout ce qui provient de la délocalisation des électrons π responsables du couplage indirect (variation spatiale en fonction de la distance pq en particulier).

Notons qu'à une constante près $I_{pq}$ n'est pas autre chose que la polarisabilité mutuelle atome-atome $\Pi_{pq}$ introduite par Coulson et Longuet-Higgins[37], cf[38] p. 35-36, eq. 1.49).

IIIC. 1. 2 - Non validité de la contraction d'Unsöld.

A titre de vérification et même si cela ne semble pas justifié, comme nous le verrons ci-dessous, il est intéressant d'examiner ce que devient $\mathcal{H}_{pq}$ lorsqu'on applique la contraction d'Unsöld (on remplace les divers $E_o - E_n$ par un $\Delta E$ moyen) - en supposant de plus pour simplifier que les a sont réels :

$$J_{pq} \to -\frac{J_p J_q}{\Delta E} \sum_{\substack{\text{iocc} \\ \ell \text{ vide}}} a_{\ell p}\, a_{ip}\, a_{iq}\, a_{\ell q}$$

Les N orbitales moléculaires (vides et occupées) construites à partir de N orbitales atomiques orthonormées* sont telles que :

$$\sum_{k=1 \ldots N} |\psi_k\rangle\langle\psi_k| = 1 \qquad \text{(relation de fermeture)}$$

Or :

$$a_{jr} = \langle \phi_r | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \phi_r \rangle$$

donc

$$\sum_{k=1 \ldots N} a_{kp}\, a_{kq} = \sum_{k=1 \ldots N} \langle\phi_p|\psi_k\rangle\langle\psi_k|\phi_q\rangle = \langle\phi_p|\phi_q\rangle = \delta_{pq}$$

et

$$\sum_{\substack{\text{iocc} \\ \ell \text{ vide}}} a_{\ell p}\, a_{ip}\, a_{iq}\, a_{\ell q} \underset{(p\neq q)}{=} -\sum_{\substack{\text{iocc} \\ \text{jocc}}} a_{jp}\, a_{ip}\, a_{iq}\, a_{jq} = -\frac{1}{4} p_{pq}^2$$

où $p_{pq}$ est l'indice de liaison entre les atomes p et q([36] p. 31, eq. 1.39 et 1.39a)

D'où

$$I_{pq} \to \frac{1}{4} \frac{p_{pq}^2}{E} \quad ; \quad J_{pq} \to \frac{1}{4} \frac{J_p J_q}{\Delta E} p_{pq}^2$$

---

*Ceci suppose bien sûr qu'on néglige les intégrales de recouvrement.

On notera que moyennant la correspondance :

$$J_q \rightleftarrows \frac{16\pi}{3} \beta_e \hbar \gamma_q \, |\phi(r_q)|^2$$

$$\vec{S}_A \rightleftarrows \vec{I}_q \quad ; \quad \vec{S}_B \rightleftarrows \vec{I}_{q'}$$

$$q \rightleftarrows H \quad ; \quad q' \rightleftarrows H'$$

ce résultat est en parfait accord avec l'équation (45) de Mc Connell[31] donnant le couplage indirect entre deux protons dans une molécule conjuguée (voir aussi [38] eq. 4.114 p. 228).

Regardons à quelles prédictions conduit la formule obtenue par contraction d'Unsöld :

1) $I_{pq} \geq 0$ donc, si $J_p$, $J_q$ sont de même signe, $J_{pq}$ est positif, c'est à dire que le couplage d'échange est antiferromagnétique. Même prévision pour les couplages indirects entre protons.

2) Dans un hydrocarbure alternant $p_{pq}$ est nul pour 2 atomes appartenant à un même sous-ensemble([38] p. 39), donc $J_{pq}$ devrait être nul pour deux tels atomes.

Nous allons voir ci-dessous, en calculant les couplages indirects dans les polyènes cycliques ou linéaires à très grand nombre d'atomes, qu'aucune de ces deux prédictions n'est vérifiée. La raison en est la suivante : habituellement on applique la contraction d'Unsöld à des quantités de la forme :

$$\sum_n \frac{\langle 0|\mathcal{H}|n\rangle\langle n|\mathcal{H}|0\rangle}{E_o - E_n}$$

dont les termes sont de même signe.

Ici le couplage indirect est donné par une expression :

$$\sum_n \frac{\langle 0|\mathcal{H}_p|n\rangle\langle n|\mathcal{H}_q|0\rangle}{E_o - E_n} + C.C$$

dont les termes n'ont aucune raison d'être de même signe et on peut effectivement vérifier sur des cas particuliers qu'ils ne le sont pas (voir aussi à ce sujet la note de [38] p. 228 et [34]).

## IIIC. 2 - COUPLAGES INDIRECTS A GRANDE DISTANCE DANS LES POLYENES CYCLIQUES OU LINEAIRES A TRES GRAND NOMBRE D'ATOMES. (Approximation de Hückel)

Nous allons maintenant nous intéresser à la variation spatiale du cou-

plage à grande distance, c'est à dire à la quantité :

$$I_{pq} = \sum_{\substack{i \text{ occ} \\ \ell \text{ vide}}} \mathrm{Re}\left\{ \frac{a^*_{\ell p}\, a_{ip}\, a^*_{iq}\, a_{\ell q}}{E_i - E_\ell} \right\}$$

dans le cas simple des polyènes cycliques ou linéaires auxquels nous appliquerons les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman. Nous montrerons qu'il est possible d'obtenir des expressions analytiques pour la forme du couplage à grande distance, et nous comparerons ces expressions aux résultats correspondants pour le cas à 3 dimensions (couplages indirects dans les métaux et les isolants).

### IIIC. 2 - 1 - Expressions générales du facteur de polarisation.

#### IIIC. 2 - 1 - a) Polyène cyclique non alterné à N atomes et N électrons π.

(en pratique, pour avoir un fondamental diamagnétique, il faut N = 4n + 2 (cf[38] fig. 3.9, p. 114).

Introduisons un vecteur d'onde $k_j = \frac{2\pi j}{N}$ ($j = 0, \pm 1, \ldots \pm 2n$). L'énergie du niveau $k_j$ en fonction de l'intégrale de résonance $\beta_o$ ($\beta_o = \langle \phi_r | H_{eff} | \phi_s \rangle$ ) r et s étant 2 atomes de carbone adjacents ([38] p. 13) ) et les coefficients L. C. A. O. correspondants sont donnés par([38] p. 112) :

$$E_{kj} = -2\,|\beta_o| \cos k_j$$

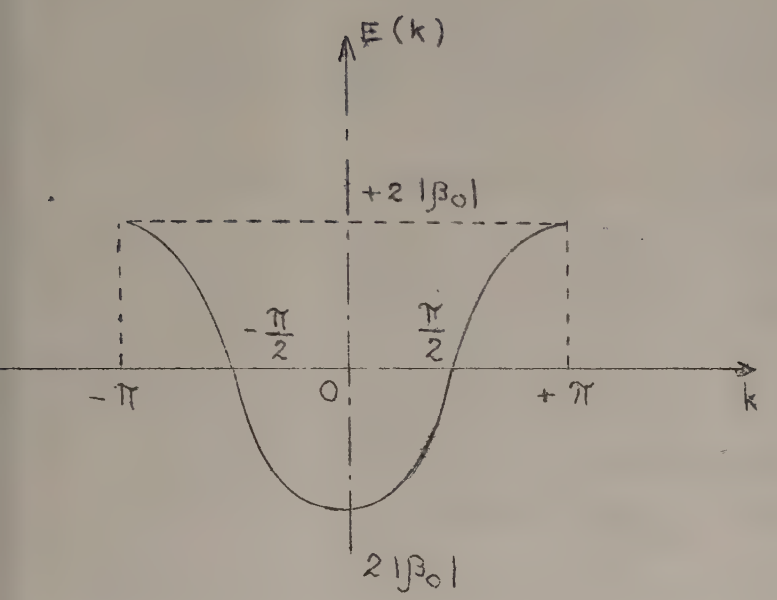
$$a_{k_j, r} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\{ i(k_j\, r) \}$$

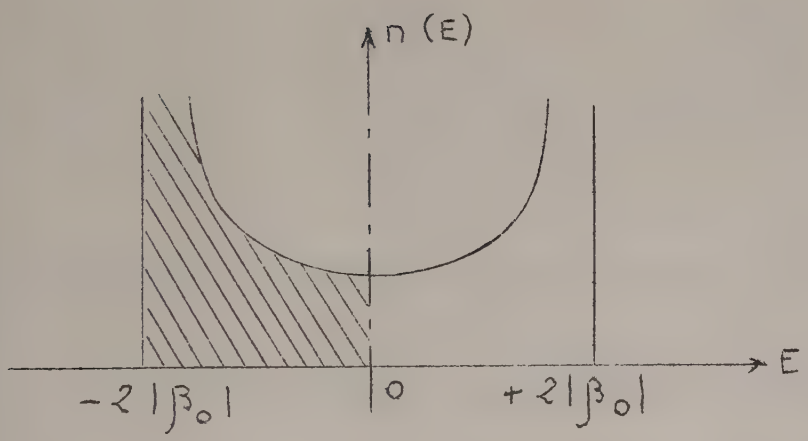
Les niveaux $j = 0, \pm 1, \ldots\ldots \pm n$ sont occupés, les autres sont vides, donc :

$$I_{pq} = -\frac{1}{|\beta_o|} \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{j \text{ occ} \\ \ell \text{ vide}}} \frac{\cos\{(k_j - k'_\ell)\,(p - q)\}}{2\cos(k_j) - 2\cos(k'_\ell)} = \frac{-1}{|\beta_o|} I'_{pq}$$

Lorsque le polyène devient très long, les niveaux d'énergie sont très serrés,

la fonction E(k) a l'allure suivante :




k varie de $-\pi$ à $+\pi$ (première zone de Brillouin) par sauts de $\frac{2\pi}{N}$, les états $-\frac{\pi}{2} < k < +\frac{\pi}{2}$ sont pleins, les autres sont vides. Il n'y a pas de bande interdite entre les états pleins et les états vides. On a affaire à un métal à une dimension de vecteur de Fermi

$$k_F = \frac{\pi}{2}$$

Si dans $I'_{pq}$, on remplace les sommations sur j et $\ell$ par des intégrations :

$$\sum_k \longrightarrow \frac{N}{2\pi} \int dk$$

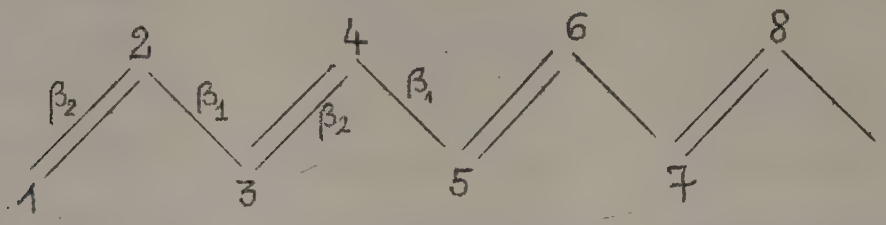
il vient :

$$I'_{pq} = \frac{1}{4\pi^2} \left\{ \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} dk' + \int_{-\pi}^{-\frac{\pi}{2}} dk' \right\} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \frac{\cos\{(k-k')\,(p-q)\}}{2\cos k - 2\cos k'}\, dk$$

IIIC. 2 - 1 - b) Polyène cyclique alterné.

On considère un polyène à $2N = 4n + 2$ atomes et $4n + 2$ électrons $\pi$ possèdant 2 intégrales de résonance $\beta_1$ et $\beta_2$. ($\beta_1\,\beta_2 = \beta_o^{\,2}$ , $t^2 = \beta_1/\beta_2 < 1$)

Les conventions pour la numérotation des atomes sont celles de la figure suivante ([38] p. 498)




Nous cherchons des orbitales moléculaires à coefficients de la forme :

$$C_{2r} = a \exp(ir\theta)$$

$$C_{2r+1} = C_{2r} \exp(i\phi)$$

Les équations de Hückel conduisent à

$$\beta_2 \exp(i\phi) - E \exp(i\theta) + \beta_1 \exp\{i(\theta + \phi)\} = 0$$

$$\beta_1 - E \exp(i\phi) + \beta_2 \exp(i\theta) = 0$$

en accord avec les expression 8.27 de (38) à condition d'y intervertir $\beta_1$ et $\beta_2$. D'où

$$E(k_j) = \pm \sqrt{\beta_2^2 + \beta_1^2 + 2\beta_1 \beta_2 \cos\theta} = \pm |\beta_o| \sqrt{t^2 + \frac{1}{t^2} + 2 \cos k_j}$$

Le condition de périodicité étant $(2n + 1)\theta = 2j\pi$ , soit

$$\theta = j \frac{2\pi}{2n + 1} = k_j \quad ; \quad j = 0, \pm 1, \ldots \pm n$$

Les niveaux d'énergie négative (liants) sont occupés, ceux d'énergie positive (antiliants) sont vides.

Les coefficients d'orbitales moléculaires sont :

$$C^{a,b}_{2r,k_j} = \frac{1}{\sqrt{4n+2}} \exp\{i(k_j r - \gamma_{k_j})\}$$

$$C^{a,b}_{2r+1,k_j} = \frac{\mp 1}{\sqrt{4n+2}} \exp\{i(k_j(r + \tfrac{1}{2}) + \gamma_{k_j})\}$$

où a = antiliante, b = liante ($a \gtrless -$ , $b \gtrless +$) et

$$\operatorname{tg}(2\gamma_{k_j}) = \frac{1 - t^2}{1 + t^2} \operatorname{tg}\left(\frac{k_j}{2}\right)$$

(le 2 devant $\gamma$ au premier membre a été omis dans [38] p. 500). On en déduit en posant : $I_{pq} = -\frac{1}{|\beta_o|} I''_{pq}$

$$I''_{2r,2s} = \frac{1}{(2N)^2} \sum_{\substack{j \text{ occ} \\ \ell \text{ vide}}} \frac{\cos\{(k_j - k'_\ell)(r-s)\}}{\sqrt{t^2 + \frac{1}{t^2} + 2\cos(k'_\ell)} + \sqrt{t^2 + \frac{1}{t^2} + 2\cos(k_j)}}$$

$$I''_{2r,2s+1} = \frac{-1}{(2N)^2} \sum_{\substack{j \text{ occ} \\ \ell \text{ vide}}} \frac{\cos\{(k_j - k'_\ell)(r-s-\frac{1}{2}) - 2(\gamma_{k_j} - \gamma_{k'_\ell})\}}{\sqrt{t^2 + \frac{1}{t^2} + 2\cos(k'_\ell)} + \sqrt{t^2 + \frac{1}{t^2} + 2\cos(k_j)}}$$

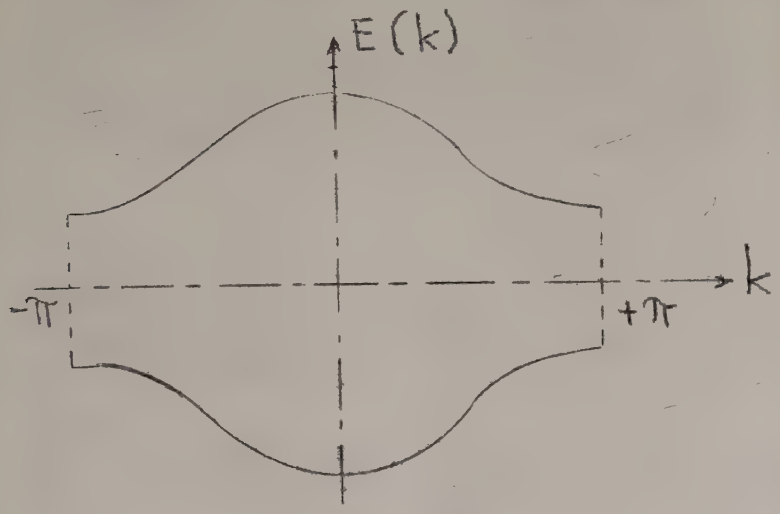
Quand le polyène devient très grand, on a deux bandes d'énergie, l'une pleine et l'autre vide ; k varie entre $-\pi$ et $+\pi$ . La distance maximum entre les bandes correspond à $k = 0$ et vaut (en unité $|\beta_o|$) :

$$2(t + \tfrac{1}{t})$$

De même, la distance minimum en bord de zone est égale à

$$2|t - \tfrac{1}{t}|$$

Cette situation est celle d'un isolant à une dimension




En remplaçant les sommes sur k et k' par des intégrations ($\sum_k \to \frac{N}{2\pi} \int dk$)

$$I''_{2r,2s} = \frac{1}{16\pi^2} \int_{-\pi}^{+\pi} dk \int_{-\pi}^{+\pi} dk' \frac{\cos\{(k-k')(r-s)\}}{\sqrt{t^2 + \frac{1}{t^2} + 2\cos k'} + \sqrt{t^2 + \frac{1}{t^2} + 2\cos k}}$$

$$I''_{2r,2s+1} = -\frac{1}{16\pi^2} \int_{-\pi}^{+\pi} dk \int_{-\pi}^{+\pi} dk' \frac{\cos\{(k-k')(r-s-\frac{1}{2}) - 2(\gamma_k - \gamma_{k'})\}}{\sqrt{t^2 + \frac{1}{t^2} + 2\cos k'} + \sqrt{t^2 + \frac{1}{t^2} + 2\cos k}}$$

IIIC. 2 — 2 - Calculs des intégrales.

Ils ont été effectués à la machine (UNIVAC 1108) pour des valeurs de R allant de 20 à 60 par la méthode de Simpson.

D'autre part, nous avons cherché les formes analytiques de ces intégrales dans le cas où la distance séparant les deux ions paramagnétiques devient très grande.

IIIC. 2 - 2 - a) Expressions analytiques des formes asymptotiques.

Les intégrations successives en k et k' s'effectuent dans le demi-plan complexe supérieur. Le choix du contour d'intégration ainsi que le détail des calculs figurent dans l'annexe de la référence[39].

Polyènes non alternés.

$$I'_R = \frac{\cos \pi R}{8\pi R} \quad ; \quad J_R = -\frac{J_p J_q \cos(\pi R)}{|\beta_o|\, 8\pi R} = -\frac{J_p J_q}{|\beta_o|}\,\frac{\cos(2k_F R)}{8\pi R}$$

Polyènes alternés ($bR \gg 1$)

$$I''_{R\ \text{pair}} = \frac{1}{8\sqrt{2\pi shb}}\,\frac{e^{-Rb}}{R^{3/2}} \quad ; \quad J_R = -\frac{J_p J_q}{|\beta_o|}\left(\frac{1}{8\sqrt{2\pi shb}}\right)\frac{e^{-Rb}}{R^{3/2}}$$

$$I''^{d}_{R\ \text{impair}} = -\frac{\sqrt{shb}}{2\sqrt{2\pi}}\,\frac{e^{-Rb}}{R^{1/2}} \quad ; \quad J_R = \frac{J_p J_q}{|\beta_o|}\left(\frac{\sqrt{shb}}{2\sqrt{2\pi}}\right)\frac{e^{-Rb}}{R^{1/2}}$$

$$I''^{s}_{R\ \text{impair}} = -\frac{3}{32\sqrt{2\pi}(shb)^{3/2}}\,\frac{e^{-Rb}}{(R-1)^{5/2}} \quad ; \quad J_R = \frac{J_p J_q}{|\beta_o|}\,\frac{3}{32\sqrt{2\pi}(shb)^{3/2}} \times \frac{e^{-Rb}}{(R-1)^{5}}$$

R est le nombre de liaisons qui séparent les deux atomes r et s.

$$b = \text{Log}\,\frac{1}{t^2} = \text{Log}\,\frac{\beta_2}{\beta_1} > 0$$

soit encore

$$t^2 = \frac{\beta_1}{\beta_2} = e^{-b} \quad \text{d'où} \quad e^{-Rb} = \left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)^R$$

$I''^{d}_{R}$ correspond au cas où le nombre de doubles liaisons est supérieur au nombre de simples liaisons ($d = s + 1$),

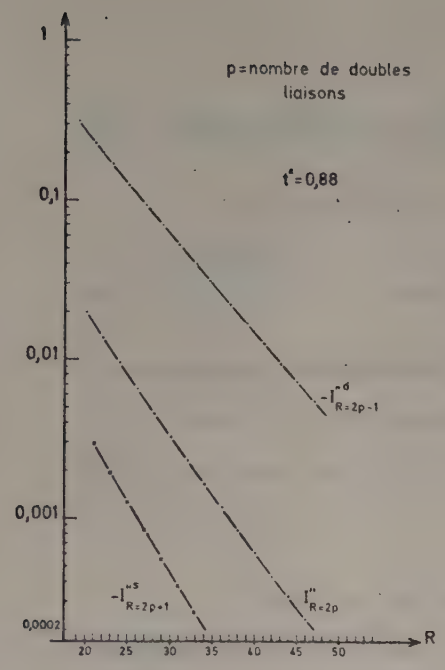



Fig. III. 6

Variations de $I''_{R\ pair}$, $I''^{d}_{R\ impair}$, $I''^{s}_{R\ impair}$ en fonction du nombre R de liaisons séparant les deux centres magnétiques.

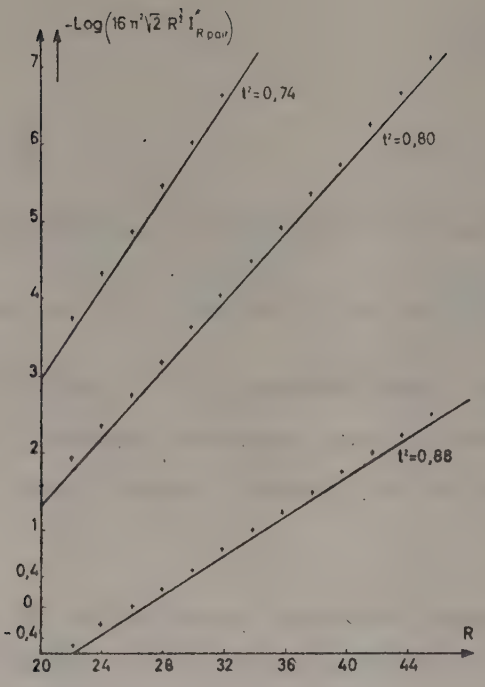



Fig. III. 7

Comportement asymptotique de $I''_{R\ pair}$.

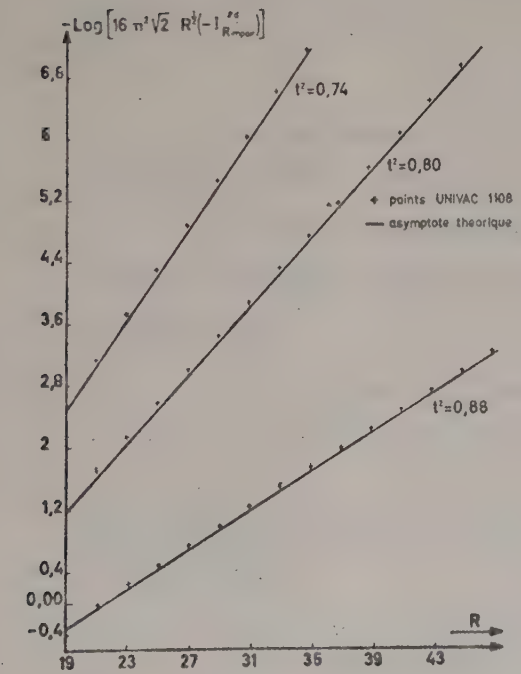



Fig. III. 8

Comportement asymptotique de $I''^{d}_{R\ impair}$

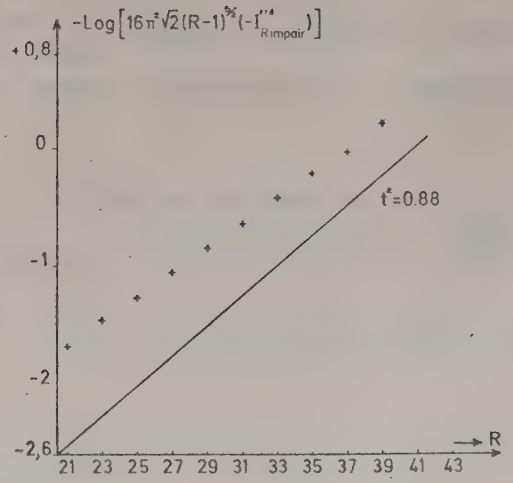



Fig. III. 9

Comportement asymptotique de $I''^{s}_{R\ impair}$

$I''^{s}_{R}$ correspond au cas contraire (s = d + 1).

On notera que pour un polyène non alterné, il apparaît des oscillations en $\frac{\cos(2k_F R)}{R}$ à comparer aux oscillations en $\frac{\cos(2k_F R)}{R^3}$ qui caractérisent le couplage Ruderman-Kittel[27] dans les métaux à 3 dimensions (voir aussi[40]. D'un point de vue pratique, ce résultat ne présente cependant pas un grand intérêt : on sait en effet que les polyènes à grand nombre d'atomes sont alternés ([38] § 8.4).

Dans le cas alterné, on remarque la décroissance essentiellement exponentielle du couplage entre deux atomes séparés par la distance R (R >> 1). Ce résultat est analogue à celui qui avait été obtenu par Bloembergen et Rowland dans le cas à 3 dimensions ([28] eq. 32).

IIIC. 2 - 2 - b) Calculs à la machine.

α - Cas non alterné.

Nous avons calculé les quantités $I'_R$ et $4\pi^2 I'_R R$, cette dernière théoriquement égale à $\frac{\pi}{2}\cos(\pi R)$. Le calcul conduit bien à $\pm\frac{\pi}{2}$ selon la parité de R, et ce à 1 ou 2 % près.

β - Cas alterné.

Nous avons calculé $I''_R$ pair et $I''^{d}_{R}$ impair pour $t^2 = 0{,}74$ ([38], p. 508), $t^2 = 0{,}80$ ([38] p. 513) et $t^2 = 0{,}88$ ([41] p. 24).

Nous avons également calculé $I''^{s}_{R\ \text{impair}}$ pour $t^2 = 0{,}88$ (le calcul à la machine présente des difficultés pour les autres valeurs de $t^2$ : convergence trop lente).

La figure (6) représente pour $t^2 = 0{,}88$ les valeurs de $I''_{R\ \text{pair}}$, $I''^{d}_{R}$ et $I''^{s}_{R_d}$. On constate que les valeurs de $I''_{R\ \text{pair}}$ s'intercalent entre $I''^{d}_{R}$ et $I''^{s}_{R}$.

La figure (7) montre, pour $R \to \infty$, et pour les trois valeurs précédentes de $t^2$, la quantité :

$$-\text{Log}\left\{16\pi^2\sqrt{2}\ R^{3/2}\ (I''_{R\ \text{pair}})\right\}$$

Comme annoncé, elle possède bien la droite $bR - \text{Log}\left(\frac{2\pi\sqrt{\pi}}{shb}\right)$ comme asymptote.

Même accord avec le calcul fig. (8) pour le comportement asymptotique de :

$$- \text{Log} \{ 16\pi^2 \sqrt{2}\, R^{1/2} \, (- I''^{d}_{R\ \text{impair}})$$

théoriquement égale à $bR - \text{Log}\,(8\pi \sqrt{\pi}\ \sqrt{s\,h\,b}$

La vérification est moins spectaculaire pour l'expression :

$$- \text{Log} \{ 16\pi^2 \sqrt{2}\, (R-1)^{5/2} \, (- I''^{s}_{R\ \text{impair}})$$

en effet, sur la figure (9), on voit bien que $bR - \text{Log}\left(\frac{3\pi\sqrt{\pi}}{2(shb)^{3/2}}\right)$ est une direction asymptotique mais les valeurs de R que l'on doit prendre pour atteindre la limite sont trop grandes pour espérer une précision suffisante sur le calcul à la machine

## IIIC. 3 - CALCUL DU COUPLAGE INDIRECT ENTRE DEUX IONS $Cu^{++}$ COMPLEXES PAR UNE MOLECULE CONJUGUEE. APPLICATION A DEUX EXEMPLES CONCRETS.

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'expliquer les ordres de grandeur des couplages mesurés dans le polychélate de la 2.5 dihydroxybenzoquinone ($J \sim 15$ à $26\ cm^{-1}$) et dans le dimère $Cu^{++}$ : K. T. S. ( $J \sim 16 cm^{-1}$) (les formules de ces composés ont été données dans le § A. 3). L'expression de ce couplage est donnée par :

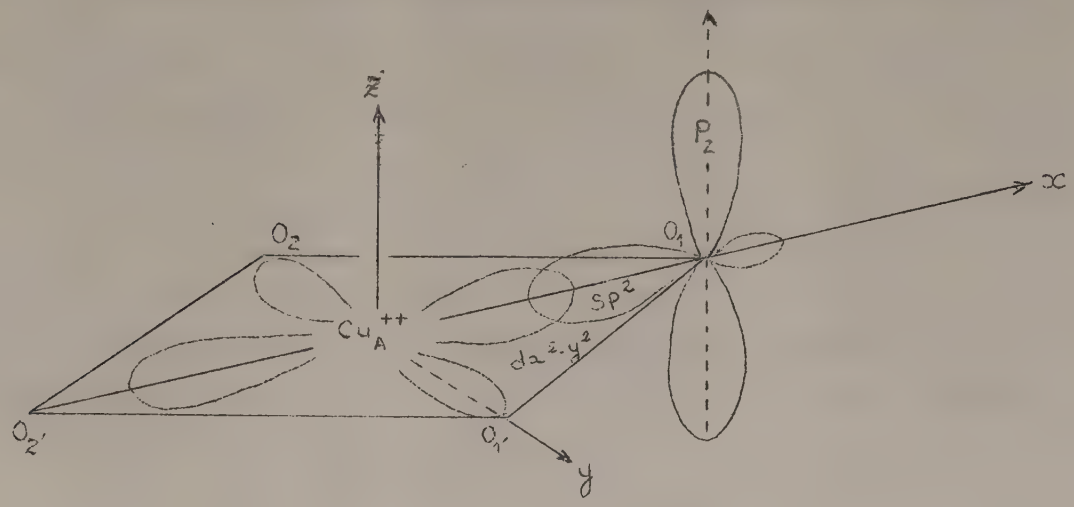
$$J_{AB} = \sum_{pq} J_{pq} = \sum_{pq} J_p\, J_q \sum_{\substack{i\ occ \\ \ell\ vide}} \frac{a_{\ell p}\, a_{ip}\, a_{\ell q}\, a_{iq}}{E_i - E_\ell} = \sum_{pq} J_p\, J_q\, I_{pq}$$

où la somme sur p porte sur les atomes du système conjugué (oxygènes, azotes,..) adjacents à $Cu^{++}_A$ et celle sur q sur les atomes adjacents à $Cu^{++}_B$.

L'évaluation de $J_{AB}$ suppose, d'une part que l'on passe un calcul d'orbitales moléculaires sur les atomes de carbone et d'oxygène (ou azote) du système conjugué, calcul qui fournira les quantités $I_{pq}$ ; d'autre part, que l'on estime l'ordre de grandeur des intégrales d'échange $J_p$ et $J_q$ qui caractérisent les interactions d'échange entre un électron $\pi$ et l'ion $Cu^{++}$ lorsque l'électron $\pi$ est sur un atome d'oxygène (ou d'azote, ou autre) premier voisin de cet ion.

IIIC. 3 - 1 - Expression des intégrales d'échange $J_p$ et $J_q$ en fonction des paramètres de covalence.

Dans la plupart des chélates cuivriques, l'ion $Cu^{++}$ est entouré de quatre atomes du système conjugué (oxygènes ou azotes) qui forment avec lui un carré plan, l'axe Oz est pris perpendiculaire à ce plan.




Lorsqu'un électron $\pi$ du système conjugué se trouve sur un oxygène $O_1$ ou $O_2$ adjacent à $Cu_A^{++}$, il occupe une orbitale $P_z^1$ ou $P_z^2$ de l'oxygène. Par ailleurs, le seul électron non apparié de l'ion $Cu^{++}$ $(3d^9)$ occupe une orbitale $d_{x^2-y^2}$ dont les lobes pointent vers $O_1$ et $O_2$.

En fait, il existe toujours une légère covalence entre les oxygènes et l'ion $Cu^{++}$ et l'on est conduit à introduire des orbitales moléculaires liantes et antiliantes (cf chapitre I ou ref. (42) et (43) ).

Pour $Cu^{++}$ $\quad \psi = \alpha d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2}\alpha' \{ -\sigma_x^1 + \sigma_y^2 + \sigma_x^{1'} - \sigma_y^{2'} \}$

Les $\sigma$ sont des hybrides $sp^2$ de l'oxygène

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{3}}\,(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}\,(2p_x) \quad \text{etc...}$$

Pour les oxygènes (en négligeant les intégrales de recouvrement pd)

$$\Phi' = \delta\left( \frac{p_z^1 - p_z^{2'}}{\sqrt{2}} \right) + \sqrt{1-\delta^2}\; d_{xz}$$

$$\chi' = \delta\left( \frac{p_z^2 - p_z^{1'}}{\sqrt{2}} \right) + \sqrt{1-\delta^2}\; d_{yz}$$

à côté desquelles subsistent les orbitales non hybridées

$$\phi'' = \frac{p_z^1 + p_z^{2'}}{\sqrt{2}}$$

$$\chi'' = \frac{p_z^2 + p_z^{1'}}{\sqrt{2}}$$

Les énergies associées aux orbitales $\phi'$, $\chi'$, $\phi''$, $\chi''$ sont certainement très différentes de l'énergie de l'orbitale $\Psi$. Dans les composés ioniques, il est admis que la différence d'énergie est de l'ordre de 10 eV [43]. Ceci doit rester valable même lorsque les orbitales de l'oxygène entrent dans un système conjugué car les énergies des électrons ainsi délocalisés varient de quantités de l'ordre de $|\beta_o|$ où $|\beta_o| \sim 3$ eV. Pour cette raison, il est possible et commode pour calculer par exemple l'intégrale d'échange $J_{1A}$ entre l'ion $Cu_A^{++}$ et un électron $\pi$ occupant l'orbitale $P_z^1$ ) de remplacer $\phi'$ et $\phi''$ par leur combinaison linéaire :

$$\phi = \frac{\sqrt{2}\,\delta}{\sqrt{1+\delta^2}}\, p_z^1 + \sqrt{\left(\frac{1-\delta^2}{1+\delta^2}\right)}\, d_{xz}$$

qui ne contient plus $p_z^{2'}$

$\phi$ étant orthogonale à $\psi$ et non dégénérée avec $\psi$ le couplage d'échange $J_A$ est très simplement donné par [35]

$$J_A = -2 \iint d_3\vec{r}\; d_3\vec{r}'\; \Psi(\vec{r}')\;\; \Phi(\vec{r}')\; \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\; \Psi(\vec{r})\; \Phi(\vec{r})$$

L'intégrale étant positive (couplage ferromagnétique).

Si l'on explicite $\Psi$ et $\Phi$ dans cette intégrale et si l'on néglige les termes qui font intervenir le recouvrement différentiel (certainement très faible) de ($p_z$ et $d_{x^2-y^2}$) et de($p_x$ et $d_{xz}$), le développement de $J_A$ donnera deux termes.

$$\boxed{J_A = \frac{-\alpha^{1.2}}{(1+\delta^2)}\, I_1 - \frac{2\alpha^2(1-\delta^2)}{(1+\delta^2)}\, I_2}$$

avec

$$I_1 = \iint d_3\vec{r}\; d_3\vec{r}'\; \sigma_x^1(\vec{r}')\; p_z^1(\vec{r}')\; \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\; \sigma_x^1(\vec{r})\; p_z^1(\vec{r})$$

intégrale d'échange intraatomique de l'oxygène

$$I_2 = \iint d_3\vec{r}\, d_3\vec{r}'\, d_{x^2-y^2}(\vec{r}')\, d_{xz}(r') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d_{x^2-y^2}(\vec{r})\, d_{xz}(\vec{r})$$

intégrale d'échange intraatomique de l'ion $Cu^{++}$.

IIIC. 3 - 2 - Calculs des valeurs numériques des intégrales d'échange $Cu^{++}$ - électron $\pi$.

IIIC. 3 - 2 - a) Calcul de $I_1$. (oxygène)

Les orbitales $\sigma$ sont du type $sp^2$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{3}}(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}(2p_x)$$

d'où

$$I_1 = \frac{2}{3}\iint d_3\vec{r}\, d_3\vec{r}'\, p_x(\vec{r}')\, p_z(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} p_x(\vec{r})\, p_z(\vec{r})$$

$$+ \frac{2\sqrt{2}}{3}\iint d_3\vec{r}\, d_3\vec{r}'\, s(\vec{r}')\, p_z(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} p_x(\vec{r})\, p_z(\vec{r})$$

$$+ \frac{1}{3}\int d_3\vec{r}\, d_3\vec{r}'\, s(\vec{r}')\, p_z(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} s(\vec{r})\, p_z(\vec{r})$$

Les intégrales du type $\iint sp_z \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} p_x\, p_z\, d_3\vec{r}\, d_3\vec{r}'$ sont nulles car elles contiennent des produits d'intégrales angulaires de la forme :

$$\int Y_0^0(\theta,\phi)\, Y_\ell^m(\theta,\phi)\, Y_1^0(\theta,\phi)\, d\Omega \times \int Y_1^{\pm 1}(\theta',\phi')\, Y_\ell^{-m}(\theta',\phi') Y_1^0(\theta',\phi')\, d\Omega'$$

dont l'une ou l'autre est nulle car $\ell + 1$ ou $1 + \ell + 1$ est pair ((44) p. 176).

Les intégrales $(p_x\, p_z,\ p_x\, p_z)$ et $(sp_z,\ sp_z)$ sont différentes de zéro. On peut écrire d'après ((44), p. 175) :

$$\langle ab|\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}|cd\rangle = \delta(m_\ell^a + m_\ell^b, m_\ell^c + m_\ell^d) \times \sum_{k=|m|}^{\infty} C^{(k)}(\ell^a m_\ell^a, \ell^c m_\ell^c) C^{(k)}(\ell^d m_\ell^d, \ell^b m_\ell^b)$$

$$\times R^{(k)}(n^a\ell^a n^b\ell^b, n^c\ell^c n^d\ell^d)$$

avec

$$R^{(k)} = e^2 \int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R_1(n^a\ell^a)\, R_1(n^b\ell^b)\, R_2(n^c\ell^c)\, R_2(n^d\ell^d)\, dr_1\, dr_2$$

d'où

$$\iint sp_z \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} sp_z \, d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2 = C^{(1)}(00,10)\, C^{(1)}(10,00)\, R^{(1)}(20\ 20,\ 21\ 21)$$

$$= \frac{1}{3} G^{(1)}(20,21)$$

$$G^{(1)}(20,21)\, e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<}{r_>^2} R_1(20)\, R_1(21)\, R_2(20)\, R_2(21)\, dr_1\, dr_2$$

et

$$\iint p_x p_z \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} p_x p_z \, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{2}\left\{\{C^{(2)}(11,10)\}^2 + \{C^{(2)}(1\text{-}1,10)\}^2\right\} R^{(2)}(21,21)$$

$$= \frac{3}{25} G^{(2)}(21,21) = \frac{3}{25} F^{(2)}(2p,2p)$$

où $F^{(2)}(2p,2p) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<^2}{r_>^3} R_1^2(21)\, R_2^2(21)\, dr_1\, dr_2$

soit $\boxed{I_1 = \frac{2}{25} F^{(2)}(2p,2p) + \frac{1}{9} G^{(1)}(2s,2p)}$

Les intégrales atomiques $F^{(2)}$ et $G^{(1)}$ pour l'oxygène dépendent peu de l'ionicité de l'atome, ce qui est important car l'état d'ionisation des 4 oxygènes entourant le $Cu^{++}$ est mal connu, tout ce que nous savons c'est qu'à eux 4 ils portent 2 charges + et semblent par ailleurs jouer des rôles assez symétriques puisque la symétrie de l'Hamiltonien de spin est approximativement tétragonale. Si nous considérons les calculs de Hartree[45], pour $O^-$ :

$G^{(1)}(2s,2p) = 0{,}421$ U. A.

$F^{(2)}(2p,2p) = 0{,}278$ U.A.

soit $\underline{I_1 \simeq 15\,000\ cm^{-1} \sim 2\ eV}$

Hartree donne également les valeurs de $G^{(1)}$ et $F^{(2)}$ pour l'azote

N° $G^{(1)}(2s,2p) = 0{,}410$ U.A.
$F^{(2)}(2p,2p) = 0{,}290$ U.A.

$N^-$ $G^{(1)} = 0{,}354$ U.A.
$F^{(2)} = 0{,}230$ U.A.

par rapport à l'oxygène, il n'y a pas lieu de changer l'ordre de grandeur de l'intégrale $I_1$

IIIC. 3 - 2 - b) Calcul de $I_2$. ($Cu^{++}$)

$$I_2 = \iint d_3\vec{r}\, d_3\vec{r}'\, d_{x^2-y^2}(\vec{r}')\, d_{xz}(\vec{r}')\, \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, d_{x^2-y^2}(\vec{r})\, d_{xz}(\vec{r})$$

$I_2$ est une intégrale d'échange intraatomique entre 2 électrons 3d de l'ion $Cu^{++}$. D'après ([44] p. 179) :

$$\boxed{I_2 = \frac{3}{49} F^{(2)}(3d,3d) + 20 \frac{F^{(4)}}{441}(3d,3d)}$$

Watson [46] fournit des évaluations théoriques pour ces intégrales ; dans le cas de $Cu^{++}$, on peut proposer :

$$F^{(2)} \simeq 0{,}77 \text{ Rydberg}$$

$$F^{(4)} \simeq F^{(2)} \propto 0{,}62 \text{ Rydberg}$$

d'où $\underline{I_2 \simeq 7\,600 \text{ cm}^{-1} \sim 1 \text{ eV}}$

IIIC. 3 - 2 - c) Valeurs numériques des intégrales d'échange. $Cu^{++}$-électron $\pi$

Pour évaluer les quantités telles que : $J_A = \frac{-\alpha'^2}{1+\delta^2} I_1 - \frac{2\alpha^2(1-\delta^2)}{1+\delta^2} I_2$ il est nécessaire de connaître les paramètres de covalence du complexe dans le même état (c'est à dire avec le même environnement pour $Cu^{++}$) que lors de la mesure expérimentale de $J_{AB}$. Or, sur le polychélate : $Cu^{++}$ dihydroxybenzoquinone, aucune expérience de R. P. E. n'a réussi, on ne dispose pas des paramètres magnétiques et à fortiori des paramètres de liaison. Le plus raisonnable pour ce cas, est d'adopter les résultats obtenus par Maki et Mc Garvey [47] sur un monocristal d'acétyl-acétonate : $Cu^{++}$, molécule dans laquelle l'environnement de $Cu^{++}$ est bien plan et symétrique donc comparable à son environnement dans le polychélate.

Les valeurs suivantes ont été trouvées :

$$\alpha^2 = 0{,}81 \quad , \quad \delta^2 = 0{,}99, \quad \alpha'^2 = 0{,}29$$

soit $\underline{J_A^0 \sim -2\,300 \text{ cm}^{-1}}$

Pour se rendre compte des erreurs possibles, on peut comparer ce résultat avec ce que l'on obtiendrait à partir des mesures de Gersman-Swalen [42]

Pour le même complexe, mais en solution (toluène + chloroforme)

$$\alpha^2 = 0,71 \qquad \alpha'^2 = 0,35 \qquad \delta^2 = 0,85$$

soit $J_A^0 \sim -3\,700\ cm^{-1}$

IIIC. 3 - 2 - b) Dimère $Cu^{++}$ : K. T. S.

Blumberg et Peisach[21] n'ont pas calculé les paramètres de covalence des liaisons $Cu^{++}$ - N et $Cu^{++}$ - S ; on peut cependant comparer les valeurs des paramètres magnétiques de la forme monomère où l'ion $Cu^{++}$ est entouré de deux atomes d'azote et de deux atomes de soufre, avec celles du complexe $Cu^{++}$ : bis-salicyladoxime où l'ion $Cu^{++}$ est entouré de deux atomes d'azote et de deux oxygènes (Gersman-Swalen[42]).

| | $g_{//}$ | $g_{\perp}$ | $A_{//}$ | $A_N$ | Energies électroniques ($cm^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gersman-Swalen | 2,171 | 2,02 | 183 | 14 | 15100 | 21000 | 27000 |
| Blumberg-Peisach | 2,14 | 2,02 | 187 | 13 | 18500 | 20400 | 27000 |

Ces deux ensembles sont très voisins ; par ailleurs, soufre et oxygène ont des propriétés très analogues (VIème colonne du tableau de Mendeleev), on peut donc penser que les liaisons $Cu^{++}$ - N d'une part, $Cu^{++}$ - O et $Cu^{++}$ - S d'autre part, ont des caractéristiques sensiblement identiques dans les deux composés. Il paraît donc raisonnable d'utiliser les paramètres de liaison fournis par Gersman-Swalen

$$\alpha^2 = 0,76 \qquad \alpha'^2\ (N) = 0,28 \qquad \delta^2 = 0,90$$

soit $J_A^N \sim -3\,000\ cm^{-1}$

IIIC. 3 - 3 - Calcul du facteur de polarisation $S = \sum_{p,q} I_{pq}$ et du couplage à grande distance.

Nous utilisons pour ce calcul la méthode de Hückel : nous recherchons des orbitales à un électron de la forme :

$$\psi = \sum_r a_r \phi_r$$

Le système d'équationsaux valeurs propres s'écrit ((38) p. 68) :

$$a_{r_i} (\alpha_r - E_i) + \sum_{s \text{ adjacent à } r} \beta_{r_s} a_{s_i} = 0$$

où $\alpha_r = \langle \phi_r \mid H \mid \phi_r \rangle$ est l'intégrale de Coulomb pour l'atome r .

$\beta_{rs} = \langle \phi_r \mid H \mid \phi_s \rangle$ est l'intégrale de résonance entre 2 atomes r et s .

Lorsque le système conjugué contient un hétéroatome X ((48) p. 92), on relie les intégrales qui le concernent aux intégrales correspondantes du carbone ($\alpha$ et $\beta$) par :

$$\alpha_X = \alpha + \delta_X \beta$$

$$\beta_{CX} = \eta_{CX} \beta$$

a) Pour la molécule 2.5 dihydroxybenzoquinone, le système conjugué comporte 6 atomes de carbone et 4 atomes d'oxygène.
Dans l'hypothèse de deux liaisons $C\text{-}O^-$ et de deux liaisons C = 0, le nombre d'électrons délocalisés est égal à 12.

Afin de tenir compte de la résonance de la molécule et du rôle identique joué par les oxygènes (symétrie tétragonale), nous n'avons pas adopté pour $\eta_{CO}$ et $\delta_{CO}$ les valeurs données par Pullman pour les liaisons $CO^-$ et C = 0 ((48) p. 108), mais leur moyenne arithmétique :

$$\eta = 1{,}45 \qquad \text{et} \qquad \delta = 1{,}6$$

Le calcul de Hückel, fait avec ces données, conduit à 6 orbitales liantes sur lesquelles se placent les 12 électrons $\pi$ et 4 orbitales antiliantes. La plus petite énergie d'excitation est - 0,7 . Les charges $\pi$ portées par les oxygènes sont identiques et égales à 1.62. La quantité S définie par :

$$J_{AB} = \sum_{p,q} J_p J_q I_{pq} = S J_A J_B$$

est égale à :

$$S \sim -\frac{0{,}36}{|\beta|} \cdot 10^{-1}$$

$|\beta|$ est de l'ordre de 3 à 4 eV ((38) p. 154 et 380), il en résulte :

$$S \sim 1{,}3 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

et $J \sim 7$ à 18 $cm^{-1}$ suivant les valeurs adoptées pour $J_A$ et $J_B$

On obtient un couplage antiferromagnétique dont la valeur est en bon accord avec le résultat expérimental (15 à 26 $cm^{-1}$)

b) Dimère $Cu^{++}$ : K. T. S.

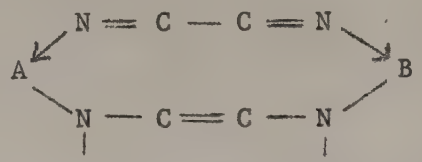
Le système conjugué est plus compliqué (24 atomes et 32 électrons π). Pullman donne les valeurs suivantes pour les paramètres relatifs à l'azote

$C = N-$ $\quad \eta = 1 \quad \delta = 0,4$

$C-\underset{|}{N}-$ $\quad \eta = 0,9 \quad \delta = 1$

Pour le soufre, il suggère $\alpha_S \overset{\sim}{\sim} \alpha_C$, soit $\delta_S = 0$ et $\eta_{C=S} = 1,2$ soit $\eta_{C-S-} = 0,6$

Le calcul montre que la contribution à $I_{pq}$ provenant de la partie de la molécule qui contient les cycles est négligeable, et que l'on peut considérer le cas de deux ions $Cu^{++}$ couplés par les chaînes résonantes :




L'évaluation de $S = \sum_{pq} I_{pq}$ est la suivante :

$$S \sim \frac{0,67}{|\beta|} \cdot 10^{-1} \sim 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

(on a pris $|\beta| = 3,5$ eV)

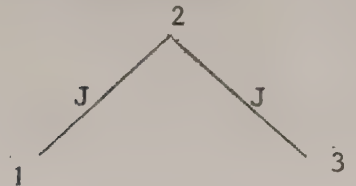
$$J = S\, J_A^N\, J_B^N \sim 21 \text{ cm}^{-1}$$

Dans ce deuxième exemple, nous obtenons également un bon accord avec le résultat expérimental ($16 \text{cm}^{-1}$)

## IIID - ETUDE THEORIQUE DU SPECTRE R. P. E. D'UN COMPLEXE A 3 IONS $Cu^{++}$ COUPLES PAR ECHANGE.

### IIID. 1 - Position du problème

En liaison avec l'exemple expérimental du complexe (2 : 3) de la molécule trihydroxychalcone qui sera considéré au chapitre suivant, nous entreprenons l'étude des effets des couplages d'échange sur le spectre R. P. E. d'un système où trois ions $Cu^{++}$ sont complexés et reliés par le couplage :




$$\mathcal{H}_{ex} = J(\vec{S}_1 \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \vec{S}_3)$$

Les sites 1 et 3 sont supposés identiques, il leur correspond les paramètres ($\tilde{g}_1$, $\tilde{a}_1$) ; le site 2 est caractérisé par $\tilde{g}_2$, $\tilde{a}_2$. Nous supposons que la molécule est plane, ce qui permet d'attribuer aux trois centres des systèmes d'axes principaux parallèles. Enfin, le couplage dipole-dipole est négligeable si la distance Cu-Cu est supérieure à une dizaine d'Angstroëms. En général, dans le spectre de poudre d'un complexe cuivrique, seule la partie parallèle est bien résolue et fournit une mesure précise des paramètres magnétiques. Ainsi ferons-nous la discussion dans le cas où $\vec{H}$ est parallèle à l'axe Oz.
L'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = \beta H(g_{//1}\,(S_{z_1} + S_{z_3}) + g_{//2}\,S_{z_2}) + J(\vec{S}_1\,\vec{S}_2 + \vec{S}_2\,\vec{S}_3)$$
$$+ a_{//1}\,(S_{z_1}\,I_{z_1} + S_{z_3}\,I_{z_3}) + a_{//2}\,S_{z_2}\,I_{z_2}$$
$$+ a_{\perp 1}\,(S_{x_1}\,I_{x_1} + S_{y_1}\,I_{y_1} + S_{x_3}\,I_{x_3} + S_{y_3}\,I_{y_3}) + a_{\perp 2}(S_{x_2}\,I_{x_2} + S_{y_2}\,I_{y_2}) \qquad \text{IV-D-1}$$

$S = \frac{1}{2}$ et $I = \frac{3}{2}$ , le nombre de niveaux est $2^3 \times 4^3 = 512$

On pose $\Delta g = g_{//1} - g_{//2}$ et de même $\Delta a = a_{//1} - a_{//2}$

$$\bar{g} = \frac{2g_{//1} + g_{//2}}{3} \qquad \bar{a} = \frac{2a_{//1} + a_{//2}}{3} \qquad \text{IV-D-2}$$

La diagonalisation de cet Hamiltonien n'est pas simple, puisqu'il lui correspond une matrice $512 \times 512$. Nous pouvons le simplifier en négligeant les termes en $a_\perp$, ce qui est justifié pour les niveaux non dégénérés puisque $\frac{a_\perp}{a_{//}} \sim \frac{1}{10}$ et que la perturbation n'affecte alors les niveaux qu'au 2ème ordre. Par contre, cette simplification est plus discutable si les niveaux sont dégénérés ou quasi dégénérés. Avec cette hypothèse, l'Hamiltonien tronqué s'écrit :

$$\mathcal{H} = \beta H\bar{g}\,(S_{z_1} + S_{z_2} + S_{z_3}) + J\,(\vec{S}_1\,\vec{S}_2 + \vec{S}_2\,\vec{S}_3)$$
$$+ \bar{a}\,(I_{z_1}\,S_{z_1} + I_{z_2}\,S_{z_2} + I_{z_3}\,S_{z_3}) \qquad \text{IV-D-3}$$
$$+ \frac{1}{3}\,\Delta g\,\beta H\,(S_{z_1} + S_{z_3} - 2\,S_{z_2})$$
$$+ \frac{1}{3}\,\Delta a\,(I_{z_1}\,S_{z_1} + I_{z_3}\,S_{z_3} - 2\,I_{z_2}\,S_{z_2})$$

Cet Hamiltonien est alors diagonal par rapport à $m_1$, $m_2$, $m_3$ et par suite les fonctions propres seront de la forme :

$$\psi = \text{f. électronique} \times |I_1\ m_1\rangle\ |I_2\ m_2\rangle\ |I_3\ m_3\rangle$$

Si on se fixe $m_1$, $m_2$, $m_3$ et il y a $4^3 = 64$ façons de le faire, à chaque ensemble $m_1$, $m_2$, $m_3$ seront associées 8 fonctions électroniques $\psi$ obtenues par diagonalisation de la matrice de $\mathcal{H}$ (en fonction de $m_1$, $m_2$, $m_3$). En fait, si l'on prend comme fonctions électroniques de base les produits

$$|S_1\ m_{S_1}\rangle\ |S_2\ m_{S_2}\rangle\ |S_3\ m_{S_3}\rangle$$

cette matrice 8 × 8 va se factoriser en 2 matrices 1 × 1 et 2 matrices 3 × 3 pour la raison simple que le seul opérateur non diagonal à savoir $J(\vec{S}_1\vec{S}_2 + \vec{S}_2\vec{S}_3)$ obéit à la règle de sélection : $m_{S_1} + m_{S_2} + m_{S_3} = 0$.

Pour $m_1$, $m_2$, $m_3$ fixés, les transitions électroniques sont induites par un opérateur de la forme, en 1ère approximation :

$$g_\perp \beta H_1 (S_{x_1} + S_{x_2} + S_{x_3})$$

elles obéissent à la règle de sélection :

$$\Delta(m_{S_1} + m_{S_2} + m_{S_3}) = \pm 1$$

Les valeurs $m_{S_1} + m_{S_2} + m_{S_3} = \pm 3/2$ apparaissant chacune une fois, les valeurs $m_{S_1} + m_{S_2} + m_{S_3} = \pm 1/2$ chacune trois fois, le nombre de ces transitions électroniques sera de :

$$1 \times 3 + 3 \times 3 + 3 \times 1 = 15 \qquad \text{(fig. 10)}$$

Soit un total de : $15 \times 64 = 920$ raies

Le cas général ne peut être traité que par une diagonalisation de $\mathcal{H}$ sur ordinateur.

IIID. 2 - Couplage fort.

Pour un couplage fort $J \gg a$ et $J \gg \Delta g\ \beta H$, on peut résoudre simplement le problème en se plaçant dans la représentation $|F\ M_F\rangle$ où $\vec{F}$ est le moment électronique total : $\vec{F} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3$.

Les fonctions d'onde totales électrons-noyaux sont de la forme $|Fm_F\rangle_{elect} \times |I_1\ m_1\rangle\ |I_2\ m_2\rangle \times |I_3\ m_3\rangle$. L'application au 1er ordre, sur ces

fonctions de l'Hamiltonien (IV.D - 3) donne les énergies suivantes :

$$F=\frac{3}{2}\begin{cases} E_{3/2\ 3/2} = \frac{3}{2}\bar{g}\,\beta H + \frac{J}{2} + \frac{\bar{a}}{2}(m_1+m_2+m_3) + \frac{\Delta a}{6}(m_1+m_3-2m_2) \\ E_{1/2\ 1/2} = \frac{1}{2}\bar{g}\,\beta H + \frac{J}{2} + \frac{\bar{a}}{6}(m_1+m_2+m_3) + \frac{\Delta a}{18}(m_1+m_3-2m_2) \\ E_{1/2\ -1/2} = -\frac{1}{2}\bar{g}\,\beta H + \frac{J}{2} - \frac{\bar{a}}{6}(m_1+m_2+m_3) - \frac{\Delta a}{18}(m_1+m_3-2m_2) \\ E_{3/2\ -3/2} = -\frac{3}{2}\bar{g}\,\beta H + \frac{J}{2} - \frac{\bar{a}}{2}(m_1+m_2+m_3) - \frac{\Delta a}{6}(m_1+m_3-2m_2) \end{cases}$$

$$F'=\frac{1}{2}\begin{cases} E'_{1/2\ 1/2} = \frac{1}{2}\bar{g}\,\beta H - J + \frac{1}{3}\Delta g\,\beta H + \left(\frac{\bar{a}}{6}+\frac{\Delta a}{9}\right)(m_1+m_2+m_3) \\ E'_{1/2\ -1/2} = -\frac{1}{2}\bar{g}\,\beta H - J - \frac{1}{3}\Delta g\,\beta H - \left(\frac{\bar{a}}{6}+\frac{\Delta a}{9}\right)(m_1+m_2+m_3) \end{cases}$$

$$F''=\frac{2}{2}\begin{cases} E''_{1/2\ 1/2} = \frac{1}{2}g_2\,\beta H + \frac{a_2}{2}\,m_2 \\ E''_{1/2\ -1/2} = -\frac{1}{2}g_2\,\beta H - \frac{a_2}{2}\,m_2 \end{cases}$$

On remarque, que les propriétés du doublet F'' = $\frac{1}{2}$ pour J >> $\bar{a}$ sont bien celles du spin $S_2$

Probabilitésde transition.

L'Hamiltonien de radiofréquence s'écrit :

$$\mathcal{H}_{RF} = g_{\perp 1}\,\beta H_1\,(S_{1x}+S_{3x}) + g_{\perp 2}\,\beta H_1\,S_{x_2}$$

on peut négliger, ici, la petite différence entre $g_{\perp 1}$ et $g_{\perp 2}$ et écrire :

$$\mathcal{H}_{RF} \simeq g_{\perp}\,\beta H\,(S_{x_1}+S_{x_2}+S_{x_3}) = g_{\perp}\,\beta H\,F_x$$

— A l'intérieur du quartet, 3 transitions sont possibles $\Delta m_F = \pm 1$, elles ont la même fréquence :

$$h\nu = \bar{g}\,\beta H + \frac{\bar{a}}{3}(m_1+m_2+m_3) + \frac{\Delta a}{9}(m_1+m_3-2m_2)$$

Les intensités sont proportionnelles à $3g_{\perp}^2$ , $4g_{\perp}^2$ , $3g_{\perp}^2$ soit $10g_{\perp}^2$

— A l'intérieur du doublet $F' = \frac{1}{2}$, une transition d'intensité proportionnelle à $g_{\perp}^2$

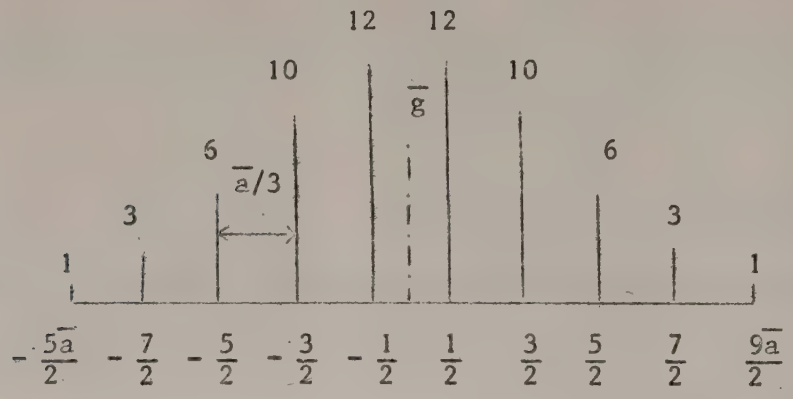
$$h\nu' = (\frac{4}{3} g_1 - \frac{1}{3} g_2)\ \beta H + \frac{1}{3} (\frac{4}{3} a_1 - \frac{1}{3} a_2)\ (m_1 + m_2 + m_3)$$

— A l'intérieur du doublet $F'' = \frac{1}{2}$, une transition d'intensité également proportionnelle à $g_{\perp}^2$ de fréquence

$$h\nu'' = g_2\ \beta H + a_2\ m_2$$

Le poids de chacune de ces deux transitions est le $\frac{1}{10}$ du poids total de celles du quartet. On peut négliger les transitions entre le quartet et les deux doublets puisque les intensités correspondantes sont proportionnelles à $(g_{\perp 1} - g_{\perp 2})^2$ .

Si $a_2 = a_1$ et $g_2 = g_1$, on observerait dans le quartet, le schéma théorique suivant, composé de raies distantes de $\bar{a}/3$ avec un centre de gravité situé à $\bar{g}/\beta H$ (fig. 11 b)




Dans la réalité, chaque groupe est décomposé en plusieurs raies, du fait de l'existence d'un terme supplémentaire $\frac{\Delta a}{9}$ $(m_1 + m_3 - 2m_2)$ et l'on obtient le spectre représenté sur la figure 11 a ($J = 3\ cm^{-1}$)*
Cependant, pour $m_1 = m_2 = m_3$, ce terme supplémentaire s'annule. Les raies correspondantes sont distantes de $\bar{a}$ et leur centre de gravité se trouve à $\bar{g}\ \beta H$. Mais, le poids statistique de ces raies par rapport à l'intensité totale du spectre est faible, en effet :

*Toutes les représentations graphiques ont été faites en prenant pour les paramètres $g_1$, $g_2$, $a_1$, $a_2$, les valeurs expérimentales déterminées dans l'exemple des complexes chalcone : $Cu^{++}$.

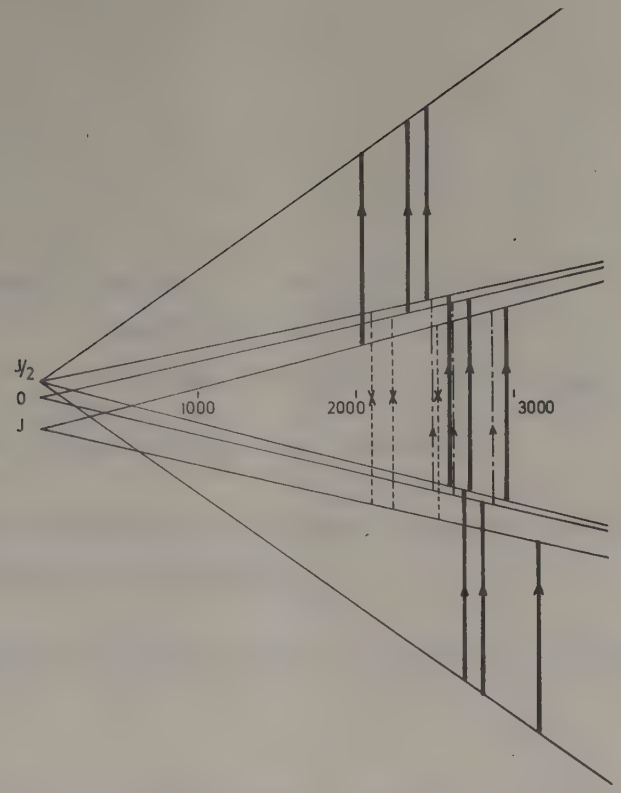



Fig. III.10

Position des niveaux d'énergie électronique d'un système de 3 spins $\frac{1}{2}$ couplés par un terme d'échange.

Pour J = $10^{-2}$ $cm^{-1}$, on a figuré les 15 transitions électroniques permises, chacune d'elles se décompose en 64 raies hyperfines.

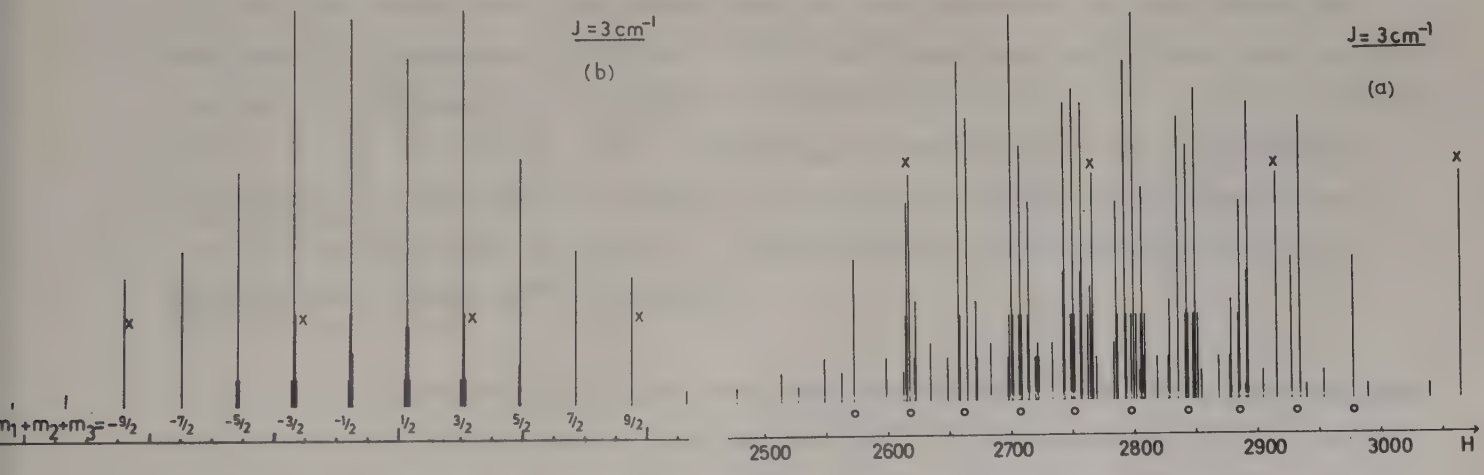



Fig. III.11

Schéma des positions des raies hyperfines en fonction du champ. La hauteur de chacune est proportionnelle à la probabilité de transition correspondante.

a) J = 3 $cm^{-1}$, $g_1 \neq g_2$, $a_1 \neq a_2$

Les O correspondent aux transitions à l'intérieur du quarter F = 3/2.

Les x " " " à l'intérieur du doublet $F''=\frac{1}{2}(\vec{S}_1+\vec{S}_3=0)$.

b) J = 3 $cm^{-1}$, $g_1 = g_2 = \bar{g}$, $a_1 = a_2 = \bar{a}$ . Les petites raies latérales sont dues au mélange entre les deux doublets ($F' = \frac{1}{2}$ et $F'' = \frac{1}{2}$) par les termes hyperfins.

intensité totale : quartet $64 \times 10 = 640$

doublet 1 $64 \times 1 = 64$

doublet 2 $64 \times 1 = 64$ soit 768 au total

intensité des raies $m_1 = m_2 = m_3$ $4 \times 11 = 44$

L'application des perturbations à l'ordre 2 conduit aux fréquences suivantes pour les trois transitions du quartet :

$$h\nu_1 = h\nu - \frac{4}{27}\left(\Delta g\ \beta H + (a_1/2)(m_1 + m_3) - a_2\ m_2\right)^2/J - \frac{1}{3}\left(a_1(m_1 - m_3)\right)^2 / J$$

$$h\nu_2 = h\nu$$

$$h\nu_3 = h\nu + \frac{4}{27}\left(\Delta g\ \beta H + (a_1/2)(m_1 + m_3) - a_2\ m_2\right)^2 /J + \frac{1}{3}\left(a_1(m_1 - m_3)\right)^2 /J$$

Pour $m_1 = m_2 = m_3$, les termes de perturbation en $a^2/J$ sont négligeables et il suffit que $J \geqslant 5\ \Delta g\ \beta H$ pour que leurs effets soient du même ordre ou plus petits que la précision des mesures expérimentales.
Par contre, pour $m_2 \neq (m_1 = m_3)$ et à fortiori pour $m_1 \neq m_2 \neq m_3$, leurs contributions à l'énergie de résonance sont importantes. C'est ce que montre la figure (12) où nous avons porté les variations des positions de quelques raies en fonction de J. Hudson et Luckurst[49][50] utilisent ces variations pour expliquer l'aspect monomérique à la température ambiante du spectre R. P. E d'un triradical $N \rightarrow 0$ ($S = \frac{1}{2}$, $I = 1$) fig. (13). Ils imaginent un processus de fluctuations dynamiques de J qui brouille toutes les raies sauf celles qui correspondent à $m_1 = m_2 = m_3$ au nombre de $(2I + 1)$, lesquelles sont bien centrées à $\bar{g}\ \beta H$ et séparées par $\bar{a}$ comme dans un monomère.

Ces considérations sont également importantes pour nous, puisque comme nous le verrons au Chapitre IV, le spectre R. P. E du complexe à 3 $Cu^{++}$ de la chalcone a également un aspect monomérique. Le complexe étant étudié dans un verre, on ne peut guère invoquer des processus dynamiques comme l'ont fait Hudson et Luckurst. Par contre, toujours dans l'hypothèse d'un grand J, on peut, pour brouiller les raies autres que $m_1 = m_2 = m_3$, essayer d'invoquer des conformations géométriques variables de la molécule qui entrainerait une distribution statique de J, $\Delta J$ étant l'écart par rapport à un couplage moyen $\bar{J}$. Discutons cette hypothèse : les déplacements au deuxième ordre des termes hyperfins sont de l'ordre de

$$\delta E_2 \sim \bar{a}^2/J$$

si $J \rightarrow \overline{J} + \Delta J$ avec $\Delta J < \overline{J}$

$$\Delta E_2 \sim \frac{-a^2 \Delta J}{\overline{J}^2} \sim (-\overline{a})\ (\overline{a}/\overline{J})\ (\Delta J/\overline{J})$$

$\overline{a}/J$ et $\Delta J/\overline{J}$ sont en principe inférieurs à 1, donc $\Delta E_2 << \overline{a}$ . Or, pour brouiller la structure, il apparaît souhaitable que $\Delta E_2 \sim \overline{a}$ (ou au moins $\sim \overline{a}/3$), ce qui ne semble pas possible avec un mécanisme supposant $\overline{J} >> \overline{a}$. Nous allons donc maintenant examiner ce que devient le spectre lorsque $J \lesssim \overline{a}$

III.D. 3 - Etude du couplage faible intermédiaire.

Si $\overline{a}$ n'est pas petit par rapport à J, on doit diagonaliser pour chaque ensemble $m_1$, $m_2$, $m_3$ la matrice représentative de $\mathcal{H}$, soit dans la base $|S_1\ mS_1>\ |S_2\ mS_2>\ |S_3\ mS_3>$ soit dans la base $|F\ M_F>$.

Les huit fonctions propres électroniques sont dans ce dernier cas :

$$\psi_1 = |\ F = 3/2,\ 3/2 >$$

$$\left.\begin{matrix}\psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{matrix}\right] = P|F = 3/2,\ 1/2 > + Q|F' = 1/2,\ 1/2 > + R|F'' = 1/2,\ 1/2 >$$

$$\left.\begin{matrix}\psi_5\\ \psi_6\\ \psi_7\end{matrix}\right] = U|F = 3/2,\ -1/2 > + V|F' = 1/2,\ -1/2 > + W|F'' = 1/2,\ -1/2 >$$

$$\psi_8 = |\ F = 3/2,\ -3/2 >$$

Les probabilités de transition sont :

| | | |
|---|---|---|
| $\psi_1 \leftrightarrow \psi_2, \psi_3, \psi_4$ | $I = 3P^2$ | 3 raies |
| $\psi_2, \psi_3, \psi_4 \leftrightarrow \psi_5, \psi_6, \psi_7$ | $I = (2PU + QV + RW)^2$ | 9 raies |
| $\psi_5, \psi_6, \psi_7 \leftrightarrow \psi_8$ | $I = 3U^2$ | 3 raies |

Nous avons diagonalisé les matrices représentatives de $\mathcal{H}$ sur l'ordinateur UNIVAC 1108 ; à chaque ensemble $m_1$, $m_2$, $m_3$ correspondent 15 champs de résonance auxquels sont associées les probabilités de transition précédentes. Pour la représentation graphique de ces raies, nous avons constitué un histogramme en découpant l'intervalle 2500 - 3500 Gauss en classes de largeur 1 Gauss ; à chaque classe est associée une ordonnée qui est la somme des contributions des raies dont la position tombe dans cet intervalle (fig. 11a et b, 14a et b).

D'autre part, nous avons associé à chaque raie, une Gaussienne dont on peut faire varier la largeur. On utilise le principe précédent de contruction de l'histogramme : l'ordonnée de chaque classe est la somme des contributions de toutes les raie

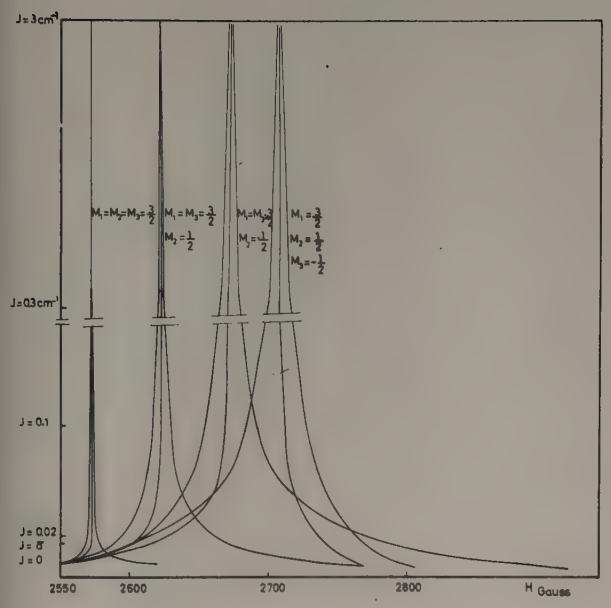



Fig. III. 12

Variations des positions en champ de quelques raies hyperfines en fonction du couplage J. On remarque que pour $m_1 = m_2 = m_3$, l'anisotropie est faible : Par contre, pour $m_1 \neq (m_2 = m_3)$ et pour $m_1 \neq m_2 \neq m_3$ la position des raies dépend fortement de J, surtout si $J \sim \bar{a}$.

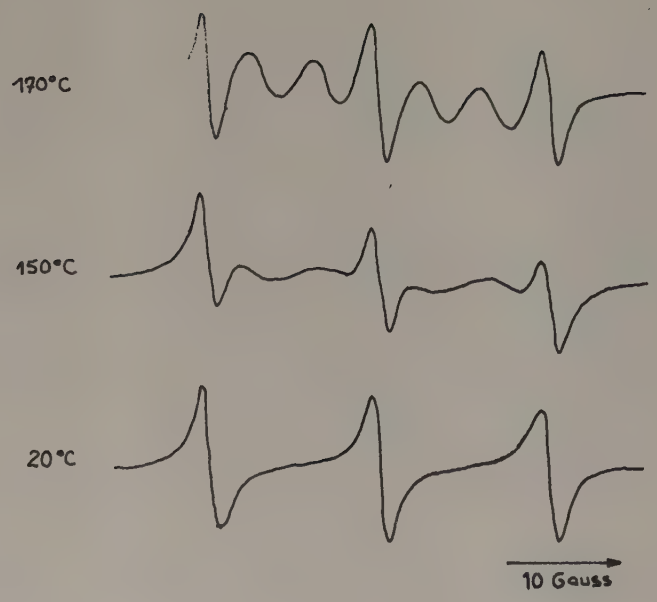



Fig. III. 13

Spectre R.P.E. d'un triradical nitroxyde d'après Hudson et Luckurst[99]. A la température ambiante, seules les 3 raies $m_1 = m_2 = m_3$ sont observées ; si la température croît, les raies manquantes apparaissent.

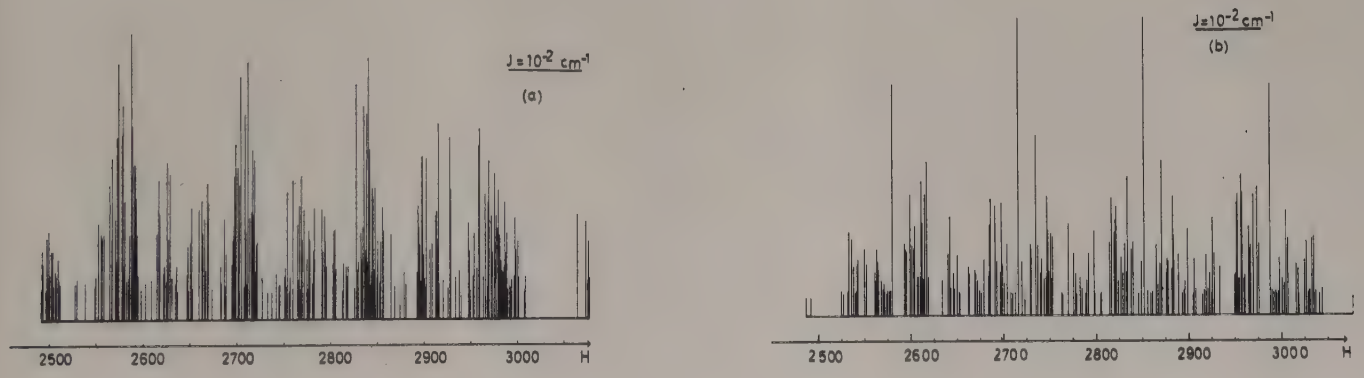



Fig. III. 14

Positions des raies hyperfines en fonction du champ pour $J = 10^{-2}\ cm^{-1}$.

a) $g_1 \neq g_2$, $a_2 \neq a_1$. On peut remarquer une plus forte densité de raies dans les zones de champ 2570, 2700, 2840 Gauss et de façon moins nette vers 2970 G.

b) $g_1 = g_2 = \bar{g}$ , $a_1 = a_2 = \bar{a}$ .

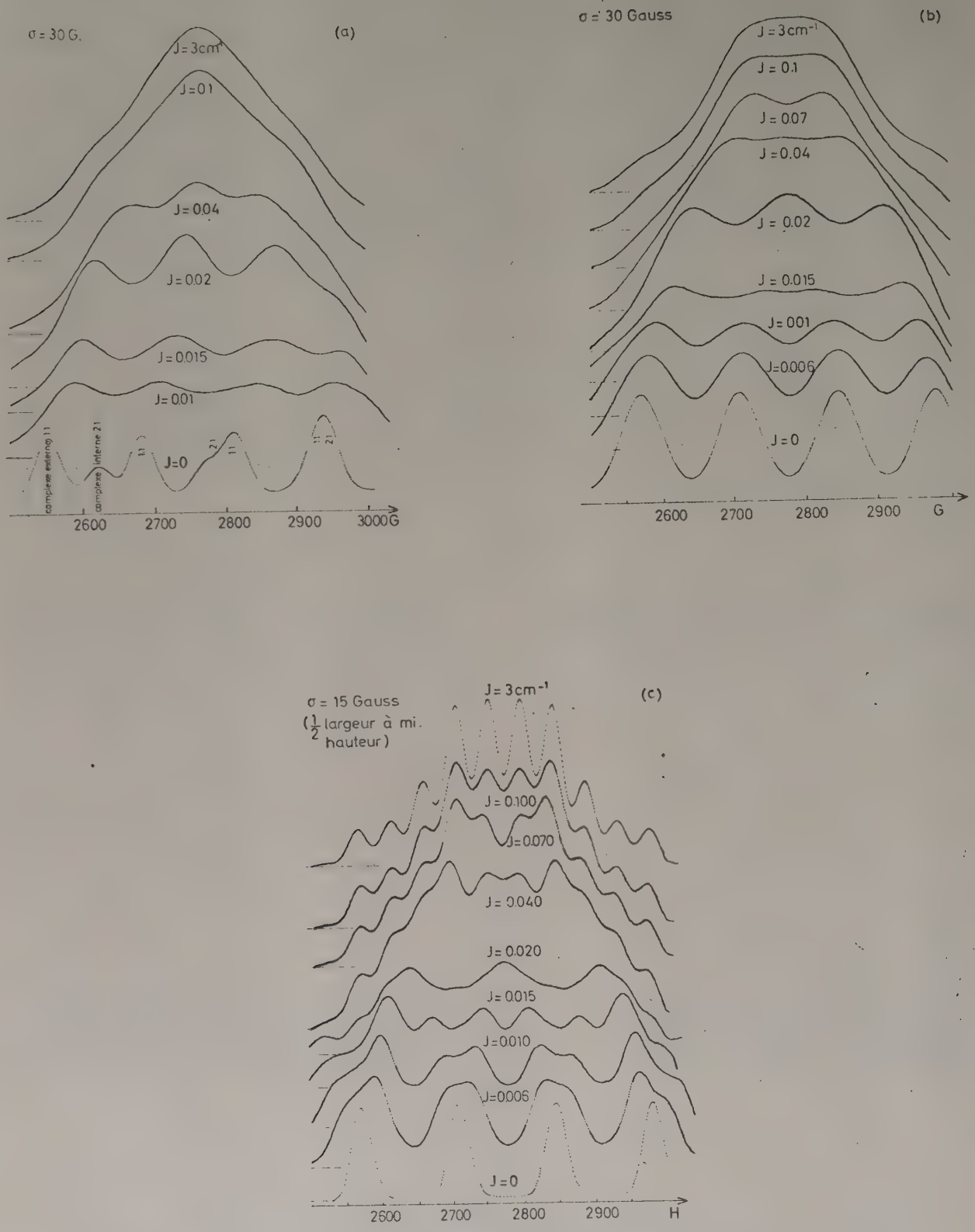



Fig. III. 15

Variation en fonction de J , du spectre théorique d'absorption R.P.E. après introduc d'une forme de raie Gaussienne. Le champ H est parallèle à l'axe commun Oz des trois ce paramagnétiques.

a) $g_1 \neq g_2$ , $a_2 \neq a_1$ $\sigma = 30$ G. sauf pour J = 0 où $\sigma = 25$ G.

b) $g_1 = g_2$ , $a_2 = a_1$ $\sigma = 30$ G.

c) $g_1 = g_2$ , $a_2 = a_1$ $\sigma = 15$ G.

On constate bien que dans les cas a) et b) l'allure du spectre est celui d'une raie qui passe progressivement à une structure à 3 bosses puis 4 pour redonner la somme des tres des centres non couplés.

modulées par la fonction

$$\rho(H) = \exp - \left( \frac{X(H)}{\sigma} \right)^2$$

La figure (15) montre des reconstitutions des spectres d'absorption R. P. E pour diverses valeurs de J (les paramètres $g_1$, $a_1$, $g_2$, $a_2$ sont toujours les valeurs expérimentales mesurées dans les complexes chalcone : Cu).

Pour $J >> \bar{a}$, on obtient une structure hyperfine résolue à condition que $\sigma$ soit inférieur à $\bar{a}/3$. Pour $\sigma \geq \bar{a}/3$, une seule raie large.

Si J diminue, la raie s'élargit puis laisse apparaître une structure à 3 bosses et ceci jusqu'à J légèrement supérieur à $\bar{a}$.

Pour $J < \bar{a}$, au dessus du continuum, se détache une structure à 4 composantes dont la position est une fonction de J.

Pour J tendant vers 0, on se rapproche bien entendu du spectre d'un mélange de deux espèces indépendantes.

Cette description (raie large, structure à 3 puis à 4 composantes et mélange des deux espèces) se conserve même si $g_1 = g_2$ et $a_2 = a_1$ (cf figures 15 b et 15 c). Dans notre application numérique, $(g_1 - g_2)\,\beta H$ n'est pas négligeable : $\Delta g \beta H \sim 10^{-2}$ cm$^{-1}$.

Si on diminue la largeur $\sigma$, les raies précédentes se scindent pour faire apparaître une structure plus ou moins résolue.

A la fin du chapitre suivant, on comparera ces reconstitutions à la situation expérimentale du complexe 2 : 3 formé à partir de la chalcone.

Remarque : Si on ne néglige pas les termes hyperfins $a_\perp(S_x\ I_x + \ldots)$ qui couplent des états de $m_I$ différents, on peut opérer en principe de la même façon, mais la diagonalisation de la matrice 512 × 512 exige un temps de calcul important et l'écriture du programme pour la recherche des champs de résonance ne semble pas à première vue très aisée.

Sur ce point, Boas, Dunhill, Pilbrow et al.[9][10] ont montré que dans le cas du couplage dipolaire entre deux spins $S_1$ et $S_2$, l'erreur qui accompagne la suppression du terme hyperfin additionnel est surtout importante pour $\theta = \frac{\pi}{2}$. Pour $\theta = 0$, elle peut être comparée aux corrections du 3ème ordre.

## BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Kato, H. B. Jonassen and J. C. Fanning, Chem. Rev., 64, 99 (1964)

(2) B. N. Figgins and R. L. Martin, J. Chem. Soc., 3837, (1956)

(3) R. L. Martin and H. Waterman, J. Chem. Soc., 2545,(1957)

(4) I. G. Ross, Trans. Faraday Soc., 55, 1057 (1959)

(5) I. G. Ross and J. Yates, Trans. Faraday Soc., 55, 1064, (1959)

(6) L. S. Forster and C. J. Balhausen, Acta Chem. Scand., 16, 1385, (1962)

(7) R. W. Jotham and S. F. A. Kettle, Chem. Comm., 258, (1969)

(8) R. W. Jotham and S. F. A. Kettle, J. Chem. Soc. (A), 2816 and 2821, (1969)

(9) R. H. Dunhill, J. R. Pilbrow and T. D. Smith, J. Chem. Phys., 45, 1474, (1966)

(10) J. F. Boas, R. H. Dunhill, J. R. Pilbrow, R. C. Srivastava and T. D. Smith, J. Chem. Soc. (A), 94,(1969)

(11) J. F. Boas, J. R. Pilbrow, C. R. Hartzell, T. D. Smith, J. Chem. Soc. (A), 572-721, (1969)

(12) J. F. Boas, J. R. Pilbrow, C. J. Troup, C. Moore, T. D. Smith, J. Chem. Soc. (A), 905, (1969)

(13) J. R. Pilbrow, A. D. Toy and T. D. Smith, J. Chem. Soc. (A), 1029, (1969)

(14) R. L. Martin and H. Waterman, J. Chem. Soc., 1359, (1959)

(15) T. Haseda, A. R. Miedena, H. Kobayashi, E. Kanda, J. Phys. Soc. Japan, Supp. 17, 518, (1962)

(16) H. Kobayashi, T. Haseda, E. Kanda, S. Kanda, J. Phys. Soc. Japan, 18, 349, (1963)

(17) J. C. Bonner, M. E. Fischer, Phys. Rev., 135, A 640, (1964)

(18) I. Yamauchi, T. Fujito, E. Ando, H. Nishiguchi, Y. Deguchi, J. Phys. Soc. Japan, 25, 1558, (1968)

(19) R. B. Griffiths, Phys. Rev., 135, A 659, (1969)

(20) S. Kodata, I. Yamada, S. Yoneyama and K. Hirakana, J. Phys. Soc. Japan, 23, 751, (1967)

(21) W. E. Blumberg and J. Peisach, J. Chem. Phys., 49, 1793, (1968)

(22) J. N. Van Niekerk and F. R. L. Schoening, Acta Cryst., 6, 227 (1953)

(23) B. Bleaney and K. D. Bowers, Proc. Roy. Soc. (London) A 214, 451 (1952)

(24) R. L. Martin and H. Waterman, (cf reference 3)

(25) H. Abe and J. Shimada, J. Phys. Soc. Japan, 12, 1255, (1957)

(26) (a) G. F.Kokoszka, H. C. Allen and G. Gordon, J. Chem. Phys., 42, 3693 (1965)
(b) A. Kawamori and I. Miyagawa, J. Chem. Phys., 55, 1336, (1971)
(27) M. A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev., 96, 99, (1954)
(28) N. Bloembergen and C. T. Rowland, Phys. Rev., 97, 1679, (1955)
(29) C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance (New York : Harper and Row) 102-112, (1963)
(30) N. F. Ramsey, Phys. Rev., 91, 303, (1953)
(31) H. M. Mc Connell, J. Chem. Phys., 24, 460, (1956)
(32) M. Karplus, J. Chem. Phys., 33, 1842, (1960)
(33) R. Ditchfield and J. N. Murrell, Mol. Phys., 15, 533, (1968)
(34) J. A. Pople, J. W. MacIver and N. S. Oslund, J. Chem. Phys., 49, 2965, (1968)
(35) P. W. Anderson, Solid State Physics, 14, 99, (1963)
(36) H. C. Longuet-Higgins, In Quantum theory of Atoms Molecules and the Solid State, Ed. P. O. Löwdin (N. Y. : Academic Press), p. 112, (1966)
(37) C. A. Coulson and H. C. Longuet-Higgins, Proc. R. Soc. A, 191, 39, (1947)
(38) L. Salem in Molecular Orbital Theory of Conjugated Ssytems (New York : Benjamin)(1966)
(39) R. Sartène et F. Hartmann-Boutron, Mol. Phys., 18, 825, (1970)
(40) P. G. de Gennes, J. Phys. Radium (Paris), 113, 511, (1962)
(41) C. Tric and O. Parodi, Mol. Phys., 13, 1, (1967)
(42) H. R. Gersman et J. D. Swalen, J. Chem. Phys., 36, 3221, (1962)
(43) J. Owen and J. H. M. Thornley, Rep. Prog. Phys., 39, 675, 680, 684, (1966)
(44) E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra (Cambridge University Press), (1935)
(45) D. R. Hartree, W. Hartree and B. Swirles, Phil. Trans. R. Soc. (A), 238, 229, (1938)
(46) R. E. Watson, Phys. Rev., 118, 1036, (1960)
(47) A. H. Maki and B. R. Mc Garvey, J. Chem. Phys., 29, 31, (1958)
(48) B. Pullman and A. Pullmann Quantum Biochemistry (New-York Interscience)(1963)
(49) G. R. Luckurst, Mol. Phys., 10, 543, (1966)
(50) A. Hudson and G. R. Luckurst, Mol. Phys., 13, 409, (1967)

# C H A P I T R E  IV -

## IDENTIFICATION PAR R. P. E. DES COMPLEXES CUIVRIQUES DE LA MOLECULE 2', 3, 4 TRIHYDROXYCHALCONE.

IVA - INTRODUCTION.

IVB - REVUE DE QUELQUES ESSAIS INFRUCTUEUX.

Choix de la molécule 2', 3, 4 trihydroxychalcone.

IVC - PREPARATION CHIMIQUE DES AGENTS CHELATANTS ET DE LEURS COMPLEXES.

IVD - MONOCHELATES FORMES A PARTIR DES CONSTITUANTS DE LA CHALCONE.

IVD. 1 - Dihydroxybenzaldéhyde (D. H. B.)

IVD. 2 - Orthohydroxyacétophénone (O. H. A. P.)

IVE - IDENTIFICATION DES COMPLEXES DE LA CHALCONE.

IVE. 1 - Complexes prévisibles.

IVE. 2 - Autres complexes possibles.

IVF - DISCUSSION SUR L'EXISTENCE DU COUPLAGE D'ECHANGE DANS LE CAS DU COMPOSE 2:3

IVF. 1 - Mesure expérimentale de ce couplage.

IVF. 2 - Comparaison avec l'ordre de grandeur théorique.

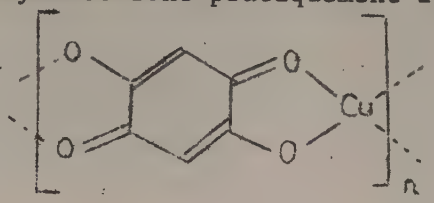
---

Dans ce chapitre, nous passons en revue l'ensemble de nos efforts consécrés à la chalcone et à l'identification de ses complexes. Nous nous sommes longtemps penchés sur le problème de l'existence et de l'évaluation d'un couplage d'échange dans le cas où la molécule tout en gardant sa planéité, accepterait la chélation de plusieurs ions $Cu^{++}$. Même si notre conclusion n'est pas formelle, il faut toutefois considérer cette partie de notre travail comme une fructueuse combinaison de la R. P. E aux méthodes chimiques à des fins d'identification de complexes et de mesure d'éventuels couplages faibles.

## IVA - INTRODUCTION.

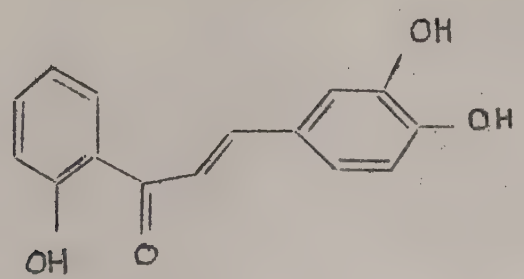
Nous avions expliqué dans le préambule que le but initial de ce travail était de mettre en évidence par R. P. E le couplage indirect qui s'exerce entre deux spins électroniques localisés dans une molécule organique conjuguée. Ce couplage de super-échange étant dû aux électrons délocalisés ainsi que l'analyse du chapitre III l'a effectivement montré.

Quelques essais entrepris sur un polymère : le polydihydroxybenzoquinato : $Cu^{++}$ (I) fourni par Mr. de Charentenay (Institut Français du Pétrole) ont montré que ces polymères sont pratiquement insolubles et difficilement purifiables[1]. L'étude sur la poudre donne un très faible signal large où toute structure est absente, donc impossible à exploiter. Seules des mesures de susceptibilité magnétique telle celle entreprise par Kobayashi et al[2] sur ce même polychélate permettent d'évaluer numériquement le couplage. Vu ces premières difficultés, il nous avait paru raisonnable de commencer l'étude sur des exemples où la chélation se limiterait à 2 ou 3 ions métalliques et d'éviter ainsi toutes les difficultés qu'engendre la polymérisation (insolubilité, mélange statistique de polymères de diverses longueurs notamment).




(I)

D'autre part, afin d'assurer une continuité dans notre étude, nous avions volontairement limité le problème aux chélates de l'ion $Cu^{++}$. Dans ce domaine chimique plus restreint, la littérature (notamment les ouvrages de Chaberek-Martell[3] et Dwyer-Mellior[4]) nous a fourni quelques idées que nous passerons rapidement en revue au paragraphe B. Finalement, nous nous sommes attachés à l'exemple suggéré par Mr. Marois de la Faculté de Médecine de Paris, à savoir : la molécule 2', 3, 4 trihydroxychalcone (II), que nous étudierons dans le paragraphe C.



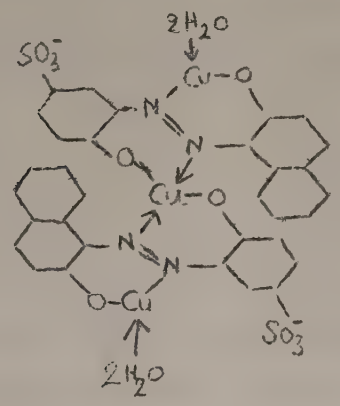

(II)

IVB - REVUE DE QUELQUES ESSAIS INFRUCTUEUX.

1 - Solochrome violet R. S. : $Cu^{++}$

La molécule α(2-hydroxy-5-sulfophénylazo) - β-naphtol ou solochrome violet R. S. est citée par Chaberek (30)p. 372 comme un colorant réactif du chrome et du cuivre. Avec ce dernier métal Beech et Drew(5) prévoient la formation d'un composé où le rapport ligande-métal sera de 2 : 3 et ils proposent la structure développée (III) où 4 atomes d'azote sont liés à 3 ions $Cu^{++}$.

(III)

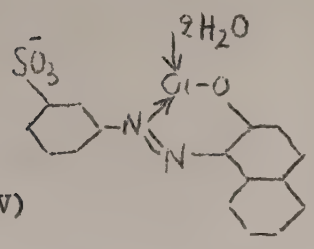


Le spectre de résonance montre l'existence d'un complexe à un seul cuivre, la présence de trois raies superhyperfines visibles dans la phase liquide confirme la coordination de $Cu^{++}$ à un seul atome d'azote

($I^N$ = 1)

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique de ce complexe ce qui nous a permis de calculer sa masse moléculaire, on trouve M = 400 ± 20.

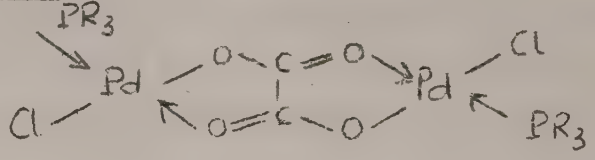
(IV)



Ces résultats conduisent à donner au complexe la formule développée (IV) et à réfuter la conclusion, il est vrai ancienne, de Beech et Drew.

2 - Oxalate de cuivre.

Le composé (V) (6)



(V)

R est un radical méthyl ou butyl.

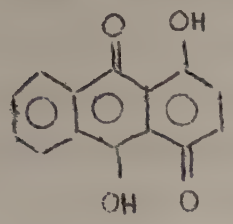
où les atomes de Palladium seraient remplacés par des atomes de cuivre, aurait présenté un très grand intérêt, le couplage possible étant de plusieurs $cm^{-1}$. En fait, la synthèse du même complexe avec $Cu^{++}$ au lieu de $Pd^{++}$ présente de graves difficultés : la phosphine réduit [(7) p. 47] l'ion $Cu^{++}$ à l'état $Cu^{+}$ ; au lieu

d'avoir la liaison $R_3P \longrightarrow Cu^{++}$, on aurait $(R_3P)^+ \rightarrow Cu^+$

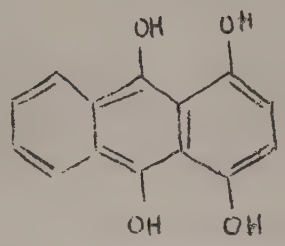
3 - Tétrahydroxyanthraquinone : $Cu^{++}$

Nous avons expliqué dans l'introduction que les polychélates formés à partir de la dihydroxybenzoquinone (I) ou bien à partir de la quinizarine (VI) étaient des composés amorphes, insolubles dans les solvants classiques (carbures ou alcools) donc de purification difficile et que par suite les spectres de résonance étaient inexploitables.

(VI)

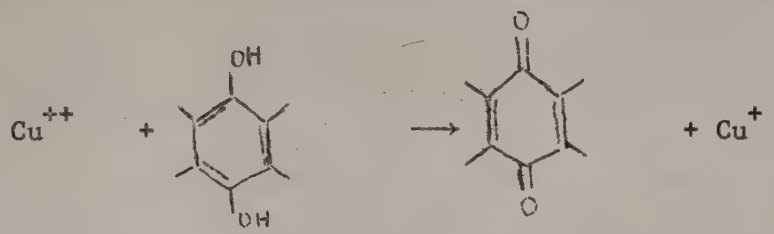


Nous pensions qu'à partir du moment où on supprimait les liaisons C = O qui favorisent la symétrisation du complexe, donc sa polymérisation, on avait une chance de limiter sa longueur. La molécule tétrahydroxy-anthraquinone pouvait être un exemple favorable (VII)

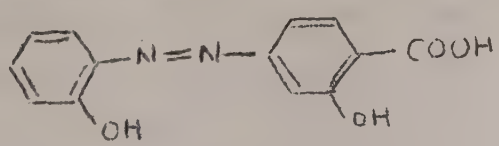


(VII)

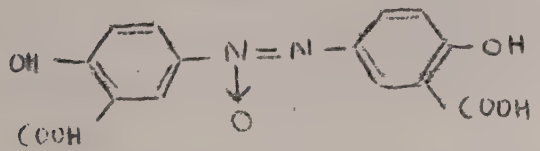
Si à un PH ∿ 5 à 6, on observe bien le composé 1 : 1 ; à un PH plus basique, nécessaire pour ioniser les quatre liaisons C — OH, on obtient un précipité dont la partie soluble correspond au composé 1 : 1 précédent et dont la majeure partie insoluble correspondrait à un polymère obtenu par réduction d'une fraction des ions $Cu^{++}$.



4 - Il faut également citer les essais négatifs entrepris à partir des diazoïques (VIII) et (IX)*



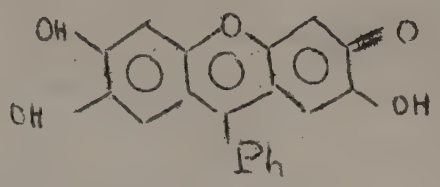
(VIII)



(IX)

*Nous remercions Mr. Bourdon et Melle Mialet de la Faculté de Pharmacie de Paris de s'être intéressés à ce problème.

et de la molécule phényl-fluorone (X)




(X)

Nous avons observé, soit les complexes 1 : 1 ou 2 : 1, soit des mélanges de complexes, mais jamais de composés où un couplage magnétique se serait exercé entre les centres paramagnétiques.

Ceci ne veut pas nécessairement dire qu'un tel composé ne se soit pas formé, mais signifie peut-être simplement que les solvants utilisés (alcool, diéthylène-glycolle, diméthyl-sulfoxide) retenaient préférentiellement les complexes les moins chargés en cuivre.

Ces expériences devraient être reprises plus systématiquement, notamment dans le dernier cas (X), en prenant comme exemple de méthode ce qui sera décrit dans les paragraphes suivants pour la chalcone.

IVB. 5 - Choix de la molécule 2', 3, 4 trihydroxychalcone.

Cette molécule présentait les avantages suivants :

- d'être facilement synthétisée à partir de constituants commerciaux,
- d'être conjuguée,
- de posséder des groupes chélatants dissymétriques, ce qui permet de singulariser la position des ions chélatés.
- d'être soluble en particulier dans l'alcool et le diéthylène-glycolle (D. E. G.)
- enfin, la distance Cu-Cu est telle (10 - 12 Å) que le couplage direct ou du type dipole-dipole peut être négligé.

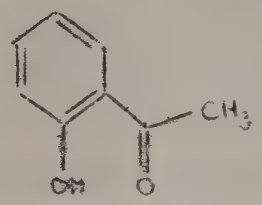
Dans le paragraphe C, nous résumerons la préparation chimique des agents chélatants et de leurs complexes. Ce travail est l'oeuvre de Mme Ruaudel*. Puis nous examinerons (paragraphe D) tous les monomères formés à partir des constituants de la molécule résonante qui sont l'orthohydroxyacétophénone (XI) ou O. H. A. P. et le dihydroxybenzaldéhyde (XII) ou D. H. B. La connaissance précise de ces formes individuelles sera indispensable à la détermination des divers chélates de la

* LERA - Centre d'Etudes Nucléaires - Saclay.

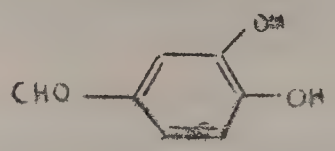
chalcone où les rapports ligande-métal peuvent être multiples. Nous avons étudié et identifié (§E ) la formation de ces complexes d'après leur spectre R. P. E , soit à partir des précipités redissous dans des solutions alcooliques et dans des solutions de diéthylène-glycolle, soit à partir des filtrats. L'identification la plus intéressante concerne le composé 2 : 3 dont le spectre possède la forme classique de quatre composantes hyperfines comme pour un monochélate mais dont les paramètres observés ($g_{//}$ et $a_{//}$) sont la moyenne arithmétique des paramètres individuels des trois ions $Cu^{++}$ supposés incorporés à la molécule. Sur la base de l'étude faite au dernier paragraphe du chapitre III, nous avons reconstitué le spectre pour la direction $\theta = 0$ de l'axe parallèle des molécules avec le champ. Cette reconstitution ne prouve pas de façon formelle qu'un couplage existe mais s'il existe, son ordre de grandeur serait de $10^{-2}$ $cm^{-1}$.

IVC - OBTENTION DES COMPLEXES.

La molécule 2', 3, 4 trihydroxychalcone a été synthétisée selon la méthode générale de préparation des chalcones[8], par condensation du dihydroxy 3.4 benzaldéhyde (XII) et de l'orthohydroxy 2, acetophenone (XI), tous deux produits




(XI)




(XII)

commerciaux FLUKA, recristallisé ou redistillé. La chalcone obtenue a été purifiée par cristallisation dans le benzène et chromatographiée sur colonne de polyamide Woëhn dans l'éthanol, le point de fusion trouvé 186°-187°C est en accord avec la littérature[9].

La coloration jaune de la solution alcoolique est due à une forte absorption dans le proche U. V. à 3880 Å et confirme l'existence d'une molécule plus conjuguée que les constituants D. H. B. ou O. H. A. P. (Fig. 1 ). En milieu plus basique, la coloration est rouge et correspond à une absorption à 4750 Å.

La préparation des complexes métalliques est réalisée par mélange d'une solution alcoolique des ligandes ($10^{-2}$ M), avec une solution alcoolique ou aqueuse d'acétate de cuivre ($10^{-2}$ M) ce qui fournit directement un PH voisin de 5.
Pour se placer en milieu alcalin, on ajoute aux solutions, l'équivalent de soude

de chaque phénol que l'addition d'acétate de cuivre ramène à un PH légèrement inférieur à 7. Un excès de soude est utilisé pour les PH supérieurs à 7. Dans ces cas, nous ne nous mettons jamais en présence d'excès de cuivre pour éviter sa précipitation à l'état d'hydroxyde qui se retrouverait à l'état d'oxyde dans le précipité. Les analyses élémentaires du cuivre dans les précipités correspondront en principe au seul $Cu^{++}$ engagé dans les complexes.

Les monochélates sont en général très insolubles et précipitent immédiatement. Ils sont lavés à l'eau, à l'alcool, séchés et analysés. Ce sont les complexes 1 : 1 obtenus avec le D. H. B. et la chalcone. Les complexes internes 2 : 1, isolés surtout avec l'O. H. A. P. et mis en évidence avec la chalcone sont très solubles dans l'alcool, ils forment des complexes stables analogues à l'acétylacétonate : $Cu^{++}$ et comme nous le verrons ultérieurement, sont solvatés de deux manières possibles.

IVC.2 - Choix de l'acétate de cuivre alcoolique comme sel de préparation.

L'étude de ces complexes en résonance électronique, uniquement à partir des précipités redissous dans un solvant commun comme le D. E. G. est insuffisante puisque ces précipités peuvent être des mélanges. L'étude principale sera faite à partir des filtrats dans l'éthanol ; dans ce cas, l'ennui provient de la non-totalité des réactions et des perturbations apportées par le spectre du cuivre non engagé, c'est le cas notamment lorsqu'on utilise comme sels de préparation $CuCl_2$ et $CuSO_4$ qui ont de plus l'inconvénient de ramener la solution à un PH trop acide.

L'acétate de cuivre alcoolique a l'avantage de former un dimère dont le spectre de résonance se situe dans les zones de 500 et de 5000 Gauss (chapitre IIIA), il laisse la partie intéressante 2500-3500 Gauss pratiquement libre de signal parasite (fig. (III 2) ). L'acétate cuivrique en solution aqueuse est également dans ce cas, mais avec un rapport dimère-monomère moins élevé. Pour l'acétate hydroalcoolique (50 , 50 ), la partie essentielle du signal est due au monomère.

IVD - COMPLEXES FORMES A PARTIR DES CONSTITUANTS.

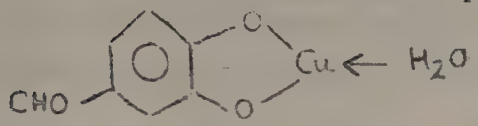
IVD. 1 - Complexe 1 : 1 du dihydroxybenzaldéhyde (D. H. B. Cu 1 : 1)

Le complexe se forme dès le PH 5, l'analyse élémentaire du précipité

marron fournit les résultats suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| C = 38,58 | | C théorique | = 38,5 |
| H = 3,02 | pour $C_7 H_4 O_3 Cu, H_2O$ | H | = 2,8 |
| Cu = 30,0 | | Cu | = 29,35 |

Soit la formule développée (XIII)



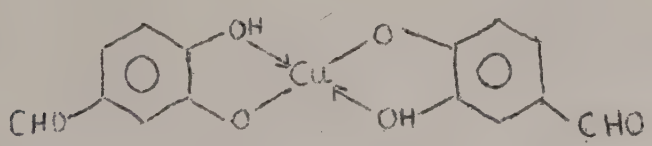

D. H. B. Cu(1 : 1)

Il est soluble dans le diéthylène-glycolle et insoluble dans l'alcool, mais il ne doit pas exister de grandes différences entre les paramètres magnétiques de ce même complexe dans les deux solvants. Pour vérifier ce point et connaître les paramètres dans la solution alcoolique, nous avons relevé le spectre de la solution ligande-métal en refroidissant rapidement dans l'azote liquide avant la précipitation apparente.

La figure 2 montre la référence acétate : alcool et la solution alcoolique refroidie D. H. B. + acétate dans le rapport 2 : 1. Bien que les pics surnuméraires soient peu intenses, ils sont différents de ceux de l'acétate; d'autre part, la faiblesse du signal du dimère acétique montre que la majeure partie du cuivre est engagée dans un complexe.

Nous avons voulu confirmer la position de ces raies, en étudiant le mélange acétate + D. H. B. en solution hydroalcoolique ; la partie principale du signal est due à l'acétate cuivrique mais par rapport à la référence acétate de cuivre en solution hydro-alcoolique, on constate une augmentation des épaulements d'autant plus forte que le D. H. B. est plus excédentaire, ce qui confirme bien qu'ils correspondent au complexe D. H. B: Cu.

On observe également, une autre série de raies, d'intensité plus faible, notée B et qui se trouve être identique à celle d'un complexe interne 2 : 1 de l'O. H. A. P., la formule développée de ce complexe serait (complexe 2 : 1)




(XIV)

D. H. B. Cu (2 : 1)

Ce complexe D. H. B. Cu (2 : 1) déjà mis en évidence par Timberlake[10]

dans le cas de la molécule catéchol, devrait être moins stable que le 1 : 1 puisqu'on ne le retrouve pas dans le précipité.

Spectre optique du complexe D. H. B. Cu (1 : 1)

Les raies d'absorption de l'ion cuivrique se détachent mal de l'enveloppe de la courbe (fig. 4). La principale difficulté réside dans l'attribution de ces raies aux niveaux d de l'ion. Pour cela, nous nous aidons des valeurs expérimentales de $g_{//}$ et $g_{\perp}$ (tableau I). Rappelons leurs expressions (Formules IA 9) en fonction des paramètres de covalence :

$$g_{//} - g_e = \frac{-8\lambda}{\Delta E_{xy}} (\alpha^2 \beta^2 - f(\beta)) \qquad \text{(IVD. 1.)}$$

$$g_{\perp} - g_e = \frac{-2\lambda}{\Delta E_{xz \text{ ou } yz}} (\alpha^2 \beta^2 - g(\delta))$$

$f(\beta)$ et $g(\delta)$ sont petits et compris entre 0 et 0,04 selon la covalence. Les facteurs de réduction du couplage spin-orbite doivent être inférieurs ou égaux à 1, soit :

$$\Delta E_{xy} < 17900 \text{ cm}^{-1} \qquad \text{(IVD. 2.)}$$

$$\Delta E_{xz \text{ ou } yz} < 23\,000 \text{ cm}^{-1}$$

Or, nous observons quatre raies dont la position est déterminée sans trop d'ambiguité (du moins pour trois d'entre elles) fig. (4), soit :

28 200 , 24 200 , 20 700 , 16 400 $\text{cm}^{-1}$ .

Pour tenir compte des inégalités (IVD2), nous attribuons

$\Delta E_{xy}$ à 16 400 $\text{cm}^{-1}$

$\Delta E_{xy \text{ ou } yz}$ à 20 700 $\text{cm}^{-1}$

$\Delta E_{yz \text{ ou } xz}$ à 24 200 $\text{cm}^{-1}$

$\Delta E_{3z^2 - r^2}$ à 28 200 $\text{cm}^{-1}$

Cette attribution distingue $\Delta E_{xz}$ de $\Delta E_{yz}$, c'est à dire que $g_x$ doit être un peu différent de $g_y$. Or l'absence de résolution dans la partie perpendiculaire du spectre de résonance, ne permet pas de séparer $g_x$ de $g_y$. Pour simplifier, dans

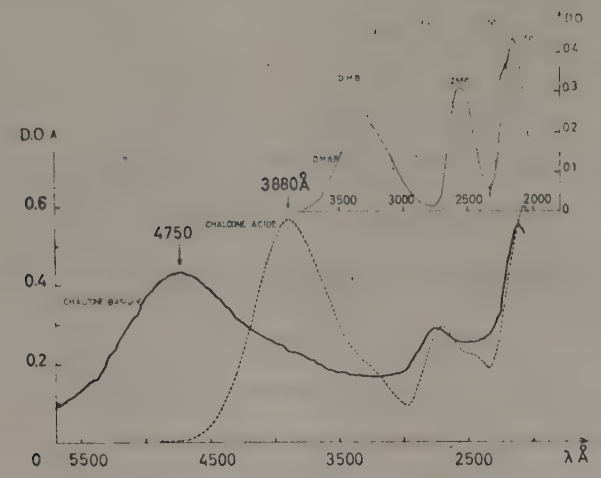



Fig. IV. 1

Spectre d'absorption optique de la chalcone et de ses constituants D.H.B. et O.H.A.P..

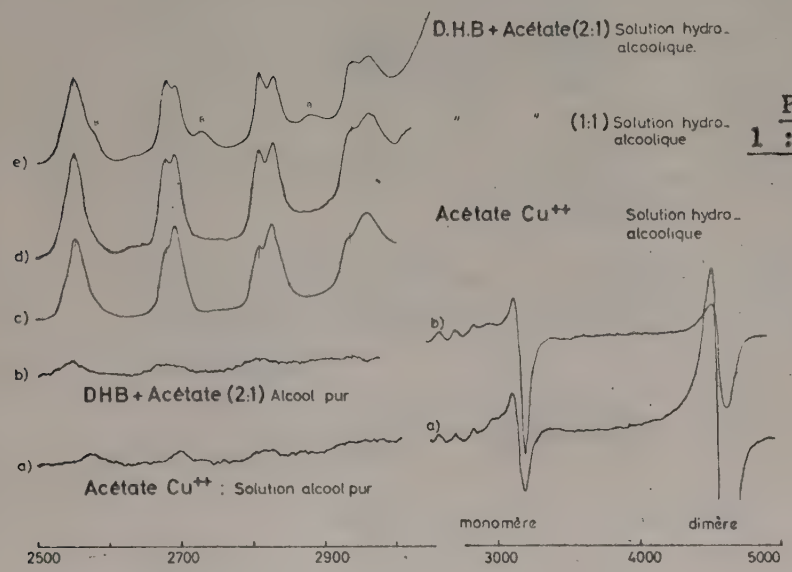



Fig. IV. 2

Partie parallèle du spectre R.P.E. du comp[lexe] 1 : 1 formé à partir du D.H.B. .

a) Référence acétate cuivrique dans l'a[lcool] pur avec la comparaison monomère dimère.

b) D.H.B. + acétate cuivrique (2 : 1) en solution alcoolique après refroidissement rapide avant la précipitation apparente. Le signal observé est en majeure partie dû au complexe formé 1 : 1. Le signal du dimère est dû à l'acétate.

c) Référence acétate cuivrique dans une [solu]tion hydroalcoolique.

d) D.H.B. + acétate cuivrique (1 : 1) en [solu]tion hydroalcoolique. On retrouve les raies du complexe 1 : 1 dans les épaulements des raies de l'acétate cuivrique.

e) Leur intensité croît si on augmente la proportion du ligande ce qui ne laisse aucune ambi[guï]té sur la position correcte de ces raies.

On observe également un deuxième complexe B en présence d'excès de D.H.B., ce complexe assez analogue à celui de l'O.H.A.P. $Cu^{++}$ (2 : 1) où le cuivre est alors dans un site in[ter]terne.

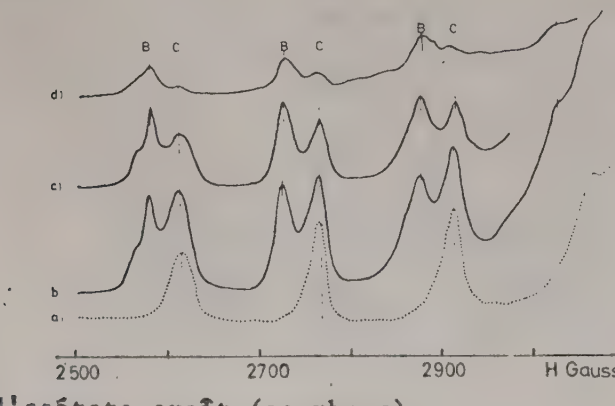



Fig. IV. 3

Partie parallèle des spectres R.P.E. des c[om]plexes de l'O.H.A.P. et de la chalcone dans l'al[cool]

a) Le complexe O.H.A.P. : $Cu^{++}$ (2:1). Le préci[pité] lavé, séché et redissous dans l'alcool donn[e] uniquement la forme C.

b) La solution alcoolique O.H.A.P. + Acétate c[uivrique] (2:1). On obtient deux formes B et C [la] forme B par rapport à C croît si la proport[ion] d'acétate croît (courbe c).

d) Le spectre correspond au complexe interne avec la chalcone. La solution ligande métal est dans le rapport $10^2$, de façon à favoriser parmi tous les complexes possibles de la chalcone celui qui est le moins riche en cuivre. On constate que les paramètres magnétiques ne sont pas modifiés lorsque l'on passe du constituant O.H.A.P. à la molécule chalcone.

l'expression (IVD1) de $g_{\perp}$, nous prendrons la moyenne de $\frac{1}{\Delta E_{xz}}$ avec $\frac{1}{\Delta E_{yz}}$ soit $\frac{1}{\Delta E_{\perp}} = \frac{1}{22\ 300}$. Avec ces hypothèses, on obtient pour les paramètres de covalence définis au paragraphe (IC)

$$\alpha^2 \beta^2 = 0,94$$

$$\alpha^2 \delta^2 = 0,97$$

$$\text{et } \alpha'^2 \leq 0,06$$

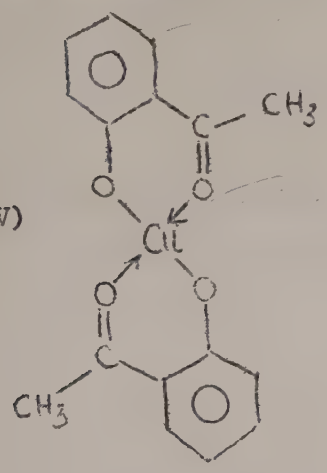
ces résultats montrent le caractère très ionique de la liaison $\sigma$ et de la liaison $\pi$ $Cu^{++} \text{ — } O^{-}$.

| TABLEAU I | $g_{//}$ | $a_{//}$ $10^{-4}cm^{-1}$ | $g_{\perp}$ | $a_{\perp}$ $10^{-4}cm^{-1}$ | $\Delta E_{xy}$ cm | $\Delta E_{xz}$ ou yz | $\Delta E_{3z^2-r^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| D. H. B. 1 : 1 solvant D. E. G. | 2,372 | 138 | 2,072 | < 10 | 16 400 | 20 700<br>24 200 | 28 200 |
| D. H. B. 1 : 1 solvant éthanol | 2,378 | 142 | 2,076 | < 10 | | | |

IVC. 2 - Complexe 2 : 1 de l'orthohydroxyacétophénone (O. H. A. P. : $Cu^{++}$)

A PH 5, à froid, quelle que soit la proportion de cuivre par rapport au ligande, on obtient un complexe vert, soluble et recristallisable dans l'alcool. L'analyse élémentaire montre qu'il correspond au rapport 2 : 1 avec la formule développée (XV).

(XV)



O. H. A. P. Cu (2 : 1)

On trouve :

| | | |
|---|---|---|
| C = 55,8 | | C théorie = 55,9 |
| H = 4,3 | pour $C_{16}H_{14}O_7Cu, \frac{1}{2}H_2O$ | H = 4,4 |
| Cu = 18,7 | | Cu = 18,6 |

Cette valeur : $\frac{1}{2}$ $H_2O$ par molécule de complexe donnée par l'analyse laisse envisager un mélange d'un composé anhydre et d'un composé à 2 $H_2O$ par exemple.

- Ce complexe redissous dans l'alcool donne un spectre de résonance unique noté C (fig. 3), qui correspond à une certaine forme solvatée. La finesse des raies (8 - 10 Gauss) au lieu de (25 - 30 Gauss) pour les composés 1 : 1 montre bien que c'est un complexe interne avec un environnement plus symétrique que dans le cas des complexes 1 : 1 que nous appellerons externes. Dans le diéthylène-glycolle, on obtient un double spectre B et C ; ceci se produit également aussi dans l'alcool si on refroidit rapidement dès le mélange des solutions ligande-acétate de cuivre. Les proportions de B et C varient en fonction des proportions d'acétate de cuivre, hydraté à 2 $H_2O$. On peut penser que B et C représentent deux formes de solvatation au niveau de l'ion $Cu^{++}$.

- Le spectre optique du complexe interne de type C montre 3 raies d'absorption (fig. 5) à 25 600, 16 800 et 14 600 $cm^{-1}$. L'ordre des niveaux d a été pris identique à celui du complexe acétyl-acétonate : $Cu^{++}$ dont la structure et la position des raies sont voisines[11], respectivement

$$\left( \underset{14\ 900\ cm^{-1}}{\Delta E_{3z^2 - r^2}} , \underset{18\ 200\ cm^{-1}}{\Delta E_{xy}} , \underset{25\ 800\ cm^{-1}}{\Delta E_{xz}} \right)$$

Nous adoptons pour l'O. H. A. P. 2 : 1 la correspondance :

$$\Delta E_{3z^2 - r^2} = 14\ 600\ cm^{-1}$$

$$\Delta E_{xy} = 16\ 800\ cm^{-1}$$

$$\Delta E_{xz\ ou\ yz} = 25\ 600\ cm^{-1}$$

Avec ces valeurs pour les énergies électroniques et les valeurs expérimentales de $g_{//}$ et $g_{\perp}$ (tableau II), nous estimons les paramètres de covalence comme suit :

$$\alpha^2 \beta^2 = 0,76$$

$$\alpha^2 \delta^2 = 0,92$$

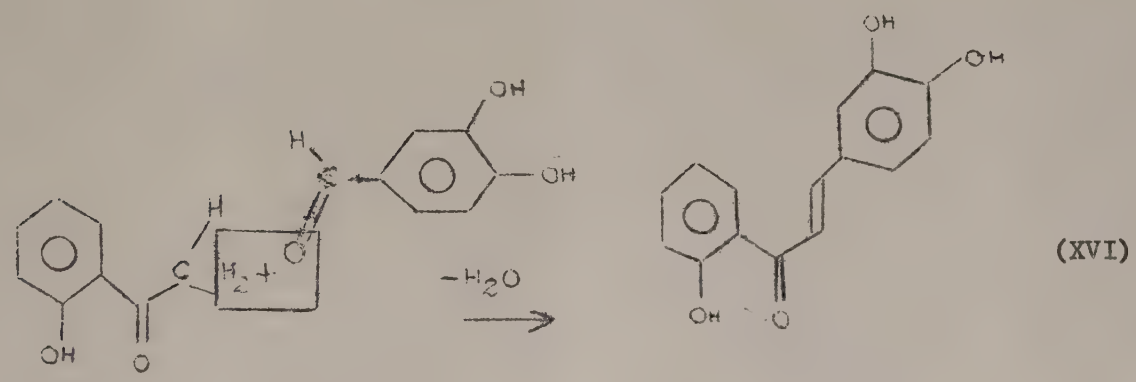
$$\alpha'^2 \sim 0,14$$

Par rapport au complexe externe D. H. B.(1 : 1) le complexe interne O. H. A. P. (2 : 1)possède des liaisons Cu — O qui sont nettement plus covalentes

| TABLEAU II | | $g_{//}$ | $a_{//}$ $10^{-4}$ cm$^{-1}$ | $g_{\perp}$ | $a_{\perp}$ $10^{-4}$ cm$^{-1}$ | $\Delta E$ $3z^2 - r^2$ | $\Delta E$ xz,yz | $\Delta E_{xy}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O. H. A. P. ℓ : 1) | B | 2,337 | 156 | 2,068 | ∿ 10 | | | |
| solvant D. E. G. | C | 2,296 | 163 | 2,060 | 15 | | | |
| solvant | B | 2,327 | 160 | 2,070 | ∿ 10 | | | |
| éthanol | C | 2,295 | 160 | 2,060 | 17 | 14 600 | 25 600 | 16 800 |

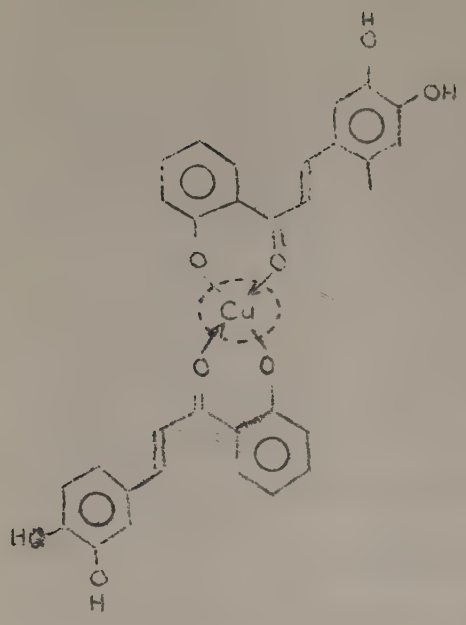
IVE - COMPLEXES DE LA MOLECULE 2', 3, 4 TRIHYDROXYCHALCONE

IVE. 1 - Les résultats décrits au paragraphe précédent avec les constituants de la molécule nous ont donné avec certitude les paramètres d'un complexe externe 1/1 du D. H. B. et d'un complexe interne 2/1 de l'O. H. A. P. Ils laissent prévoir que la chalcone obtenue par condensation des molécules D. H. B. et O. H. A.P. suivant le mécanisme schématique (XVI) pourra apparaître sous forme d'au moins trois complexes différents (XVII), (XVIII) et (XIX).

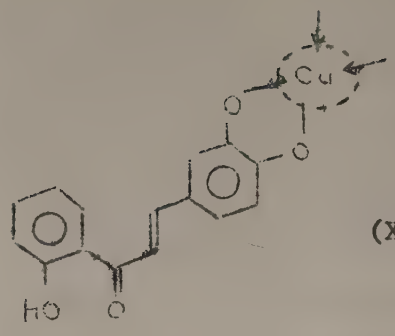



(XVI)

O. H. A. P. + D. H. B. ⟶ Chalcone



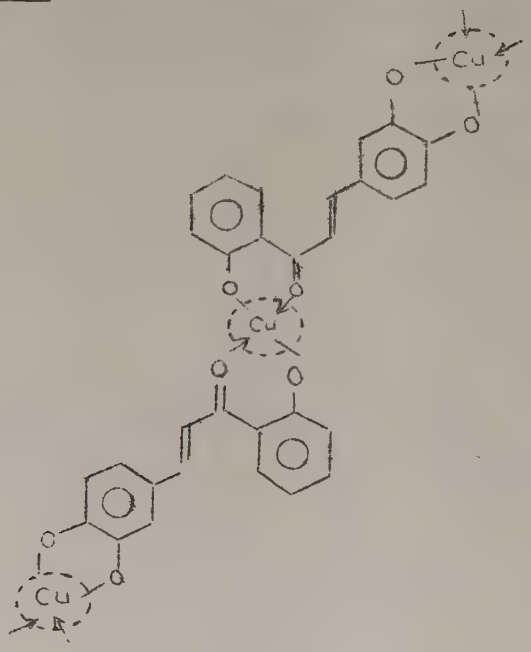
(XVII)



(XVIII°

chalcone (1 : 1)

chalcone (2 : 1)



(XIX)

chalcone (2 : 3)

a) Le complexe interne (2 : 1) (XVII) de couleur rouge est soluble dans l'alcool, on retrouve les formes B et C de l'O. H. A. P. (2 : 1) sans modification des paramètres magnétiques. Il est seul observable avec un grand excès de ligande puisque c'est le composé le moins chargé en cuivre. La figure (Bd) est obtenue avec un rapport chalcone.Cuivre égal à $10^{+2}$ ce qui explique la faible intensité du signal.

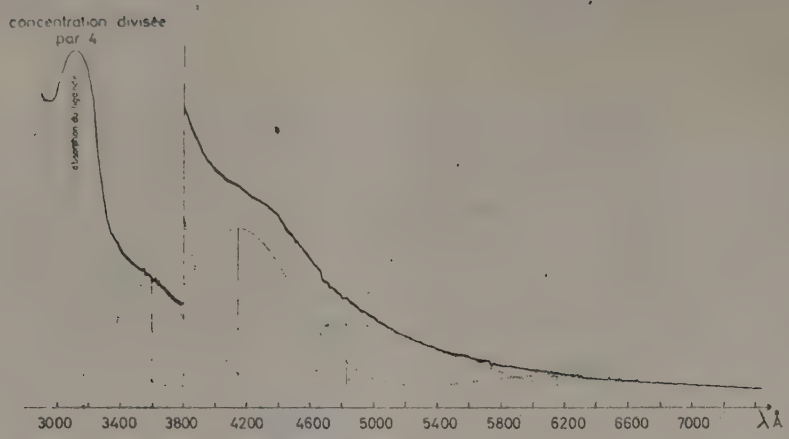



Fig. IV - 4

Spectre optique du complexe D.H.B.: $Cu^{++}$ (1:1) dans une solution de D.E.G.

Les courbes en pointillé sont les composantes Gaussiennes obtenues par décomposition de la courbe totale et une optimisation par la méthode des moindres carrés.

La forte absorption à faible longueur d'onde est due au ligande D.H.B., les autres correspondent aux transitions d-d de l'ion $Cu^{++}$, la faible absorption vers 6200 Å est assez douteuse.

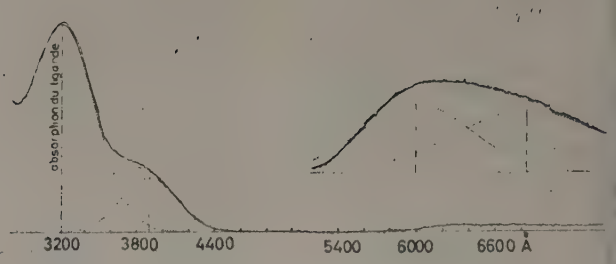



Fig. IV. 5

Spectre optique du complexe int
O.H.A.P. 2 : 1 dans l'alcool.

La courbe en trait fin représen
l'absorption totale théorique (liga
+ $Cu^{++}$).

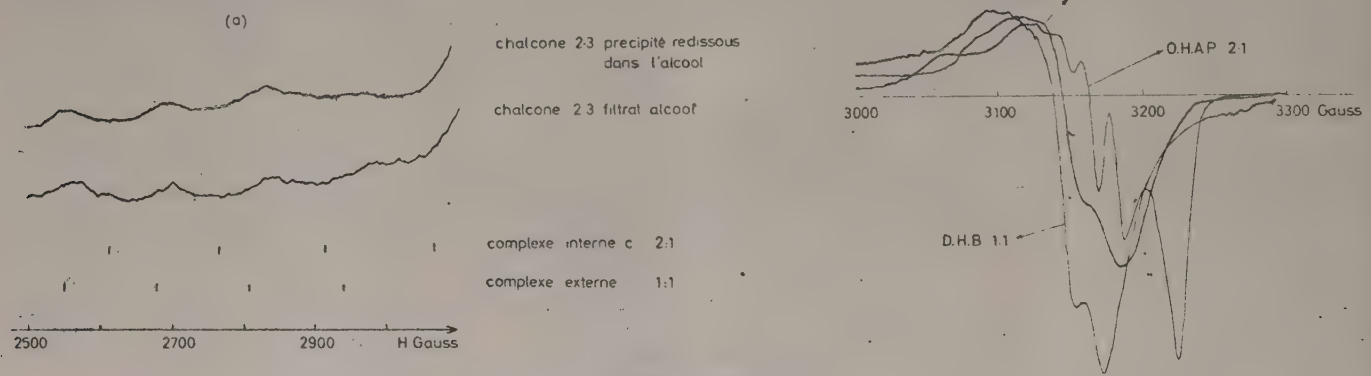



Fig. IV - 6

Spectre R.P.E. du complexe chalcone : $Cu^{++}$ 2 : 3 dans l'alcool.

a) Partie parallèle.
b) Partie perpendiculaire.

Le spectre n'est pas la simple superposition de ceux des complexes interne 2 : 1 et terne 1 : 1. On peut penser qu'un faible couplage d'échange a moyenné les paramètres de ions $Cu^{++}$ dans les deux sites. On remarque (a) la quasi identité des spectres du filtra et du précipité redissous dans l'alcool ce qui confirme l'existence d'un nouveau comple

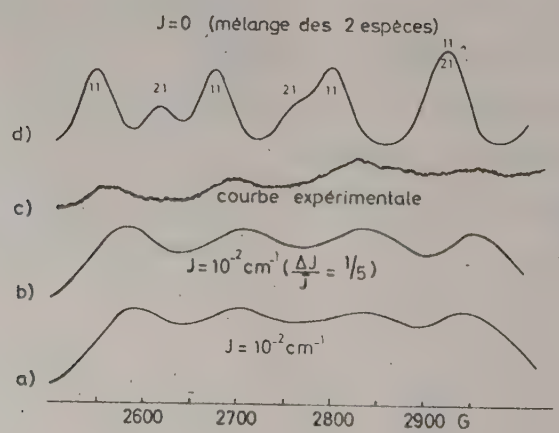



Fig. IV - 7

Reconstitution théorique
l'absorption R.P.E. (partie
lèle).

b) Le complexe (1 : 1) (XVIII), est extrait des précipités obtenus à PH variant de 5 à 6 par le diéthylène glycolle froid ou tiède, il donne une coloration jaune et on l'identifie par analogie de son spectre R. P. E avec celui du D. H. B. (1 : 1). Dans l'alcool, il n'est pas suffisamment soluble pour qu'on puisse tirer un spectre R. P. E convenable.

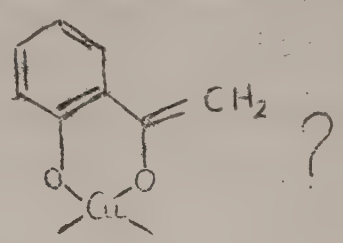
c) Complexe (2 : 3). Chaque monochélate décrit précédemment se forme dans le même intervalle de PH (5 à 6). Il est logique de s'attendre à ce qu'un choix judicieux des conditions de préparation permette d'obtenir un complexe mixte où les sites externe et interne seront occupés. C'est ce composé(2 : 3)(XIX) qui présente le plus d'intérêt, car dans ce cas les ions $Cu^{++}$ ont des environnements très différents ; ce qui signifie que si ces ions ne sont pas couplés par échange, on observera la superposition des composants D. H. B. (1 : 1) et O. H. A. P. (2 : 1) ; au contraire, s'il y a un couplage le spectre doit être différent de ceux déjà recensés. A PH = 6,2 pour un rapport ligande-cuivre (2 : 1), le filtrat alcoolique ainsi que son précipité marron extrait à l'alcool fournissent un même spectre de résonance paramagnétique : le cuivre est entré dans la combinaison de différents complexes qui précipitent sauf une très faible partie de ce nouveau composé qui reste en solution. Nous avons observé que la réaction était totale (pas de trace de dimère acétique dans le spectre), ce spectre montre une seule espèce paramagnétique dont les paramètres sont intermédiaires entre ceux des constituants isolés et ceci dans le rapport arithmétique 2 D. H. B. : $Cu^{++}$ pour 1 O. H. A. P. : $Cu^{++}$ forme C (cf tableau III et la fig. (6) pour les parties parallèle et perpendiculaire). Le précipité extrait à froid dans l'alcool après 24 heures est de couleur rose à la température ambiante, nous avons déjà dit que sa solubilité est faible mais suffisante pour obtenir un signal de résonance identique à celui du filtrat, ce qui est un argument favorable pour postuler l'existence d'un nouveau complexe. Toutefois, cette faible solubilité obligerait à traiter des quantités trop grandes de produits pour obtenir suffisamment d'échantillon pour une analyse.

| TABLEAU III | $g_{//}$ | $a_{//}$ $10^{-4}cm^{-1}$ | $g_{\perp}$ |
|---|---|---|---|
| D. H. B. (1 : 1) | 2,378 | 142 | 2,076 |
| O. H. A.P. (2 : 1) | 2,295 | 160 | 2,060 |
| Moyenne 2 D. H. B. pour 1 O. H. A. P. | 2,350 | 148 | 2,071 |
| Chalcone (2 : 3) | 2,349 | 147 | 2,072 |

La forme monomérique du spectre R. P. E dans sa partie parallèle empêche une conclusion immédiate. Au paragraphe F, nous discuterons ce point et nous montrerons qu'un faible couplage d'échange entre les ions $Cu^{++}$ est possible.

IVE. 2 - Autres complexes possibles.

- Nous avons dans la partie précédente, un peu simplifié le compte rendu des résultats en nous limitant au cas des PH acides. Dans la réalité, à un PH alcalin voisin de 7, on obtient à partir de l'O. H. A. P. un précipité insoluble dans l'alcool mais suffisamment soluble dans le D. E. G. pour permettre de relever son spectre R. P. E dont les caractéristiques sont voisines de celles du D. H. B. 1 : 1 c'est à dire d'un complexe externe. L'analyse élémentaire en cuivre donne 42,5 % alors que le rapport théorique serait de 31,7 % pour le composé O. H. A. P. (1 : 1). La différence entre ces deux pourcentages correspond à la présence d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ qui apparaît dès que le milieu devient alcalin et est observable sur des spectres aux rayons X du précipité. Il n'est donc pas possible d'arriver à une conclusion ferme en ce qui concerne la forme développée exacte du complexe, elle pourrait être la suivante (XX)



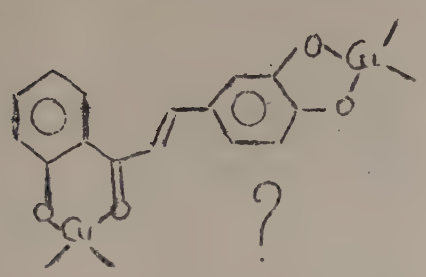

(XX)

Ce complexe ne doit pas se former uniquement à PH 7. Car si on chauffe la solution

alcoolique du complexe interne (2 : 1) de l'O. H. A. P., on observe une baisse très importante de l'intensité du signal R. P. E. Le complexe (2 : 1) doit se casser pour libérer le ligande d'odeur caractéristique et pour former en partie le complexe (1 : 1) insoluble dans l'alcool (ce qui explique la chute de l'intensité) et peut être aussi de l'oxyde CuO caractérisé par sa couleur marron.

Ce résultat laisse prévoir pour la chalcone la possibilité de former un complexe (1 : 2), le plus chargé en cuivre. C'est le complexe (XXI) qui est décrit par Geisman[12] comme jouant un rôle possible dans la physiologie de l'adrénaline. L'analyse élémentaire donne les résultats suivants (pour 4 molécules d'eau)

(XXI)



| PM = 453 | trouvé | calculé |
|---|---|---|
| | Cu = 28,5 | Cu = 28 |
| | C = 38,7 | C = 39,7 |
| | H = 3,6 | H = 3,7 |

Insoluble dans l'alcool mais soluble dans le D. E. G., il a un spectre R. P. E qui se distingue peu de ceux de l'O. H. A. P. (1 : 1) ou du D. H. B. (1 : 1). Le couplage d'échange s'il existe doit être très faible et plus petit que celui du complexe (2 : 3) ce qui est très raisonnable dans la mesure où les deux ions $Cu^{++}$ possèdent des liaisons C — $O^{-}$ très peu covalentes.

Remarque sur les spectres optiques des complexes.

L'intensité d'absorption de la chalcone dans le visible est trop grande pour espérer dégager du spectre optique les transitions électroniques des divers ions $Cu^{++}$ chélatés. Par contre, la présence de ces ions semble avoir pour effet de déplacer systématiquement vers le rouge la raie d'absorption à grande longueur d'onde du ligande et de faire baisser son intensité. Ceci se produit aussi bien pour la chalcone que pour ses constituants et est, sans doute, dû au fait que les charges positives $Cu^{++}$ doivent modifier la polarité des liaisons C — O adjacentes, ce qui perturbe les niveaux d'énergie et la conjugaison de la molécule.

IVF - DISCUSSION SUR LE COUPLAGE D'ECHANGE DANS LE COMPLEXE ② : ③ de la trihydroxychalcone

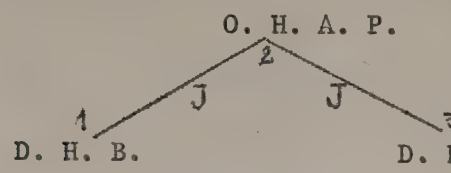
IVF. 1 - Mesure de ce couplage.

Nous avons vu que le complexe chalcone : Cuivre 2/3 présentait un spectre R. P. E de type monomère avec quatre raies hyperfines dans la partie parallèle. Ce complexe n'est pas un acétate de cuivre solvaté d'une façon inconnue puisqu'on le relève aussi bien dans le filtrat que dans le précipité et que nous avons vérifié la totalité de la réaction.

L'observation pour ce complexe de paramètres magnétiques reliés à ceux des constituants par la relation :

$$\overline{g}_{//} = (2g_{//}^{D.\,H.\,B.} + g_{//}^{O.\,H.\,A.\,P.})/3 \qquad \overline{a}_{//} = (2a_{//}^{D.\,H.\,B.} + a_{//}^{O.\,H.\,A.\,P.})/3$$

suggère l'existence d'un couplage magnétique entre les ions $Cu^{++}$ :




$$\mathcal{H}_{ex} = J(\vec{S}_1 \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \vec{S}_3)$$

L'analyse théorique du problème de trois spins couplés a été faite au chapitre IIIE.

Résumons les résultats :

. Pour un couplage J >> a, le moment électronique total $F = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3$ est un bon nombre quantique. Aux transitions à l'intérieur du quartet F = 3/2, correspondent 10 groupes de composantes hyperfines séparées de a/3 dont le centre de gravité se trouve à g H et d'intensités variant comme : 1 - 3 - 6 - 10 - 12 - 12 - 10 - 6 - 3 - 1, auxquelles s'ajoutent les composantes issues des transitions à l'intérieur des doublets F' = 1/2 et F" = 1/2 dont le poids statistique est le 1/10 de l'intensité totale.

Selon la grandeur de la largeur de raie par rapport à l'écart hyperfin, cette structure est résolue ou non. Nous pouvons dire que nos résultats expérimentaux excluent l'hypothèse d'un tel couplage fort.

. Pour J $\lesssim$ a, la situation n'est pas simple et nous devons diagonaliser une matrice 512 × 512 qui se réduit à 2 matrices 1 × 1 et 2 matrices 3 × 3, (si on néglige pour l'orientation θ = 0, les termes hyperfins en $a_{\perp}$). Toutefois, le nombre de transitions électroniques est de 15, chacune décomposée en 64 composantes hyperfines, soit au total 920 raies. A chacune d'elle nous avions associé une

une forme Gaussienne dont la hauteur est égale à la probabilité de transition correspondante.

La figure (III 15a) montrait que pour $J < 0{,}015 cm^{-1}$, on obtient bien une structure de 4 raies qui se détachent d'un continuum. La meilleure reconstitution ayant lieu pour $J \simeq 0{,}01\ cm^{-1}$ : dans ce cas, le centre du spectre est bien à $\overline{g}$ mais l'écart $\overline{a}$ n'est retrouvé que pour les deux raies centrales (fig. 7).

Pour essayer d'améliorer les choses, nous avons (en nous inspirant des idées de Luckurst[13][14]) regardé ce que donnerait une distribution statique de J, pouvant être associée à des conformations variables de la molécule en phase solide. En prenant $\Delta J/J = 1/5$, le spectre reconstitué est rendu plus symétrique sans pour autant arriver à un accord total pour le terme hyperfin $\overline{a}$.

Si nous rappelons les hypothèses nécessaires pour arriver à ces résultats, on comprendra aisément qu'une conclusion formelle sur l'existence du couplage d'échange soit impossible.

- Présence de trois ions $Cu^{++}$ dans le composé chalcone : métal
- La molécule conserve sa planéité, ce qui permet d'attribuer aux trois ions $Cu^{++}$ le même système d'axes principaux.
- Dans l'Hamiltonien, on néglige le terme en $a_\perp$, ce qui est peut-être discutable car l'application de cette perturbation sur des niveaux dégénérés peut donner des déplacements de raies de l'ordre de 10 à 20 Gauss.

On voit par contre que pour obtenir un spectre de forme analogue à celui d'un monomère, le mécanisme imaginé par Luckurst n'est pas indispensable. De tels spectres peuvent aussi résulter de petites valeurs de J ($J \leqslant a$)

IVF. 2 - Comparaison avec l'ordre de grandeur théorique.

Pour la molécule trihydroxychalcone, le système conjugué comporte 15 atomes de carbone et 4 d'oxygène. Le nombre d'électrons $\pi$ est égal à

$$15\ (C) + 3 \times 2\ (O^-) + 1\ (=O) = 22$$

Si on traite symétriquement les atomes d'oxygène en moyennant les paramètres de Hückel[15] pour 3 liaisons $C - O^-$ et une liaison $C = O$) on trouve bien 11 orbitales liantes sur lesquelles se placent les électrons $\pi$ ; ce qui conduit à un état fondamental diamagnétique.

Le facteur de polarisation S vaut alors : $S = 7{,}8\ 10^{-8}$ cm

Les interactions d'échange $J_A$ et $J_B$ d'un électron $\pi$ avec chacun des deux ions

$Cu^{++}$ A et B concernés, s'écrivent : (Chapitre IIIC)

$$J_{A \text{ ou } B} = \frac{-\alpha'^2 \delta^2}{1+\delta^2} I_1 - \frac{2\delta^2(1-\delta^2)}{1+\delta^2} I_2$$

$I_1$ et $I_2$ intégrales d'échange intraatomique de l'oxygène et du cuivre ont déjà été évaluées, (Chapitre III ou référence 16)

$$I_1 \sim 15\,000 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad I_2 \sim 7\,600 \text{ cm}^{-1}$$

Nous connaissons maintenant un bon ordre de grandeur des paramètres de covalence $\alpha^2$ , $\alpha'^2$ et $\delta^2$ (paragraphe IVC), ce qui nous conduit à prendre :

$J_A \leqslant 450 \text{ cm}^{-1}$ pour l'ion $Cu^{++}$ externe

$J_B \sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$ pour l'ion $Cu^{++}$ interne

Soit : $J = S J_A J_B \leqslant 3{,}5 \ 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

Cet ordre de grandeur est comparable à l'évaluation expérimentale ($10^{-2}$ $cm^{-1}$). Il faut bien comprendre qu'il ne peut s'agir que d'une évaluation très approchée puisqu'aux quantités S, $I_1$ et $I_2$ s'attachent des incertitudes provenant des données théoriques (paramètres de Hückel, intégrales intraatomiques) et que par ailleurs les valeurs des paramètres de covalence dépendent de l'attribution des transitions optiques de l'ion $Cu^{++}$ à un ordre possible des niveaux d. Par exemple, dans le cas de l'ion externe où la covalence est très faible, une erreur de 5 % sur $\alpha^2$ conduit à modifier $\alpha'^2$ et $J_A$ donc J d'un facteur 3.

# BIBLIOGRAPHIE

(1) R. X. de Charentenay, P. Castel et Ph. Teyssié, Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol. XVIII, p. 1227 (1963)

(2) H. Kobayashi, H. Haseda, E. Kanda and S. Kanda, J. Phys. Soc. Japan, 18, 349, (1963)

(3) Chabereck-Martell, Organic Sequestering agents (Wiley), (1959)

(4) Dwyer-Mellior, Chelating agents and metal chelates (A. P.), (1964)

(5) W. F. Beech and H. D. K. Drew, J. Chem. Soc., 608, (1940)

(6) F. G. Mann and D. Purdie, J. Chem. Soc., 873, (1936)

(7) G. Booth, Advances in Organic Chemistry and Radiochemistry, vol. 6, 1, (1964)

(8) Org. Synth. Coll., vol. I, page 78

(9) E. F. Kurth, J. Am. Chem. Soc., 61, 861, (1939)

(10) Timberlake, J. Chem. Soc., 4957, (1957)

(11) A. R. Gersman and B. R. Mac Garvey, J. Chem. Phys., 36, 3221, (1961)

(12) T. A. Geisman, Chemistry of Flavonoids compounds, Pergamon Press, (1962)

(13) G. R. Luckurst, Mol. Phys., 10, 543, (1966)

(14) A. Hudson and G. R. Luckurst, Mol. Phys., 13, 409, (1967)

(15) B. Pullman and A. Pullmann Quantum Biochemistry (N. Y. Interscience)(1963)

(16) R. Sartène et F. Hartman-Boutron, Mol. Phys., 18, 825, (1970)

CONCLUSIONS.

Il est déjà bien connu que les techniques de résonance électronique apportent de nombreuses informations sur les propriétés des complexes métalliques et notamment de l'ion cuivrique citons :

- Les mesures des paramètres magnétiques par reconstitutions de spectres sur ordinateur.

- L'identification des complexes (structures, symétries, effets des ligandes).

- Les mesures des paramètres de liaisons de l'ion métallique avec les atomes voisins.

En dehors de ce travail préliminaire indispensable à toute étude des complexes cuivriques, nous apportons ici, une contribution à trois problèmes principaux.

1 - Nous avons montré que les complexes cuivriques formés à partir des acides saturés pouvaient être pris comme marqueurs de spin dans les phases mésomorphes des cristaux liquides et en général dans les systèmes orientés. L'intérêt principal du choix de ces complexes réside dans la grande anisotropie du facteur de Landé ($\Delta g \sim 0,2$ au lieu de 0,04 à 0,006 pour les radicaux libres). Cette anisotropie ne laisse aucune ambiguïté sur les hypothèses à faire lorsque le système est dans un cas limite (mouvements rapides ou mouvements lents). Dans un cas intermédiaire (stéarate de cuivre dans l'anisalazine) nous avons fourni une interprétation quantitative à partir de mouvements intramoléculaires possibles du complexe.

Ces études rejoignent d'une part les travaux de Diehl et Schwerdfeger sur l'utilisation du marqueur ($V = O$ (a c a c)$_2$) et d'autre part ceux de Hubbell et Mc Connell sur le marqueur $N \rightarrow O$ dans les composés amphiphiliques. Afin d'améliorer les possibilités de ces marqueurs cuivriques, on peut penser à des complexes où une partie du ligande serait une molécule plane du genre acide cinnamique ou acide benzoïque. $C_6 H_5$ - COOH sur lequel une chaîne saturée de longueur variable serait greffée ; de même, il doit être possible de sélectionner le seul isotope $Cu^{63}$. Dans ces cas, les spectres R.P.E. se présenteraient sous forme de raies fines tout en gardant une grande anisotropie du facteur de Landé et du terme hyperfin.

En conclusion, nous pensons avoir montré que dans les cristaux liquides l'utilisation de complexes cuivriques complète les informations apportées par les

classiques radicaux libres.

2 - Le deuxième point concerne les composés di ou polycuivriques à l'exclusion des nombreux dimères où les liaisons Cu - Cu sont directes (dont nous donnons un exemple à propos du stéarate dimérique). Nous nous sommes intéressés aux couplages d'échange indirects dans les molécules conjuguées, entre deux ions $Cu_A$ et $Cu_B$ chélatés et couplés par un Hamiltonien $J_{AB} \vec{S}_A \vec{S}_B$.

- Nous avons donné l'expression de la quantité $J_{AB}$ en fonction des caractéristiques locales (échange d'un électron $\pi$ avec un ion $Cu^{++}$) et du terme de polarisation mutuelle.

- Dans le cas idéal des polyènes linéaires de grande dimension, nous avons recherché les formes analytiques de ce couplage si le nombre de liaisons R entre les deux centres est grand. On trouve pour les polyènes non alternés une décroissance en $\frac{1}{R}$ avec des oscillations de signe. Pour des polyènes alternés, la décroissance est exponentielle ($e^{-Rb}/_{R}\alpha$) avec également des variations de signe selon la parité de R.

- Pour deux exemples concrets, nous avons fourni un calcul complet de ce couplage ce qui nécessite la connaissance des paramètres de covalence des liaisons Cu - O ou Cu - N et d'intégrales d'échange intra-atomiques de l'ion $Cu^{++}$ et de ces mêmes atomes O ou N ; le facteur de polarisation est obtenu à partir d'un calcul de Hückel pour un système conjugué dans lequel sont introduits des hétéroatomes. Dans les cas auxquels nous nous sommes intéressés, les valeurs théoriques ainsi obtenues ($J_{AB} \sim$ 10 à 20 $cm^{-1}$) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux cités dans la littérature. Le couplage ( $\bar{e}$ $\pi$ - $Cu^{++}$) est de l'ordre de 2 à 3000 $cm^{-1}$ pour une covalence $\alpha'^2 \sim$ 0,25 à 0,3.

- Nous avons également calculé l'effet du couplage $J_{AB}$ sur le spectre de résonance d'un système à trois ions $Cu^{++}$.

Pour $J_{AB}$ très supérieur à l'écart hyperfin $\bar{a}$, la structure hyperfine correspond à celle de trois spins nucléaires couplés, elle est insensible aux variations de $J_{AB}$. La seule mesure possible du couplage (si $J_{AB}$ > quelques $cm^{-1}$) consiste à faire une étude en température de la variation de l'amplitude du signal R.P.E.

Pour $J_{AB} > \bar{a}$ , la structure hyperfine redevient sensible à $J_{AB}$ et la reconstitution du spectre R.P.E. permet la mesure de ce couplage.

Enfin si $J_{AB} << \bar{a}$ l'on retrouve la superposition des spectres d'ions non couplés.

3 - A partir de l'exemple de la chalcone, nous avons montré que la R.P.E. pouvait se combiner de façon très utile aux méthodes d'analyse chimique à des fins d'identification des complexes. Les informations principales que nous en avons tirées sont les suivantes :

- Identification des complexes formés à partir des constituants D.H.B. et O.H.A.P.
- Identification des complexes formés à partir de la molécule chalcone.
- Mesure des paramètres magnétiques et évaluation des paramètres de covalence.
- Evaluation du couplage d'échange à partir d'une reconstitution du spectre R.P.E. dans la partie parallèle.

Ces identifications posent des problèmes dans la mesure où plusieurs complexes se forment quasi-simultanément si bien qu'il n'est pas forcément possible de les isoler ni par une variation de PH, ni par une variation de la quantité de cuivre ajoutée à la solution du ligande. L'utilisation comme sel de préparation de l'acétate de cuivre nous a particulièrement aidés dans la mesure où le signal parasite du cuivre non complexé se trouve dans une zone de champ distincte de la région $g \simeq 2$. L'utilisation de deux solvants voisins : éthanol, diéthylène -glycolle, l'éthanol étant plus sélectif, nous a permis d'isoler le complexe 2 : 3 recherché.

L'étude que nous avons présentée s'est limitée aux milieux de PH inférieurs à 7, en effet, dans le cas des milieux alcalins tout analyse est perturbée par la précipitation du cuivre à l'état d'hydroxyde. Nous avons suggéré qu'en milieu alcalin, le D.H.B. pouvait former un complexe interne analogue à celui de l'O.H.A.P., ce qui laisserait à la chalcone la possibilité de se polymériser, ce polymère étant bien entendu, difficile à isoler.

En milieu acide, nous avons plus particulièrement porté notre attention sur le composé chalcone $Cu^{++}$ 2 : 3 à des fins de mesure du couplage Cu - Cu. Le facteur critique qui limite ce couplage, est la très faible covalence des liaisons Cu - O lorsque l'ion $Cu^{++}$ est en position externe. Nous pensions que la chalcone-cuivre pouvait être un bon exemple expérimental dans la mesure où la présence de deux liaisons C - OH bloquait la polymérisation, mais alors nous constatons que les liaisons $Cu^{++} - O^{-}$ sont trop fortement ioniques ; dans l'exemple de la fluoron nous retrouvons la même difficulté.

Compte tenu de ces résultats, nous pensons que la mise en évidence expérimentale par R.P.E. d'un couplage de super échange entre deux ions $Cu^{++}$ chélatés dans une même molécule organique, peut passer par la création d'un complexe mixte, mais à condition que A et B soient des ligandes donnant des complexes de même stabilité et de solubilité voisines - tels que par exemple l'acétyl acétone pour A et la dihydroxybenzoquinone pour B. La présence simultanée de ces deux ligandes dans une solution cuivrique doit permettre la formation du complexe interne A Cu A, du polymère $(B\ Cu)_n$ et éventuellement du complexe mixte A Cu B Cu A. Par extractions successives, le complexe mixte pourrait être isolé et l'observation par R.P.E. du couplage ne devrait pas poser de problème puisque les liaisons Cu - O seront alors plus covalentes que dans le cas de la chalcone.